УДК 373.167.1:54
ББК 24.2я721
Г93

Условные обозначения

▲ Текст для углубленного изучения химии в классах естественнонаучного профиля

◆ Дополнительный материал для поступающих в вузы

 Ключевые слова и словосочетания

 Задания

Гузей Л. С., Суровцева Р. П.

Г93 Химия. 10 класс: Учеб. для общеобразоват. учеб. заведений. — 2-е изд. — М.: Дрофа, 1999. — 240 с.: ил.

ISBN 5—7107—2718—0

Новый двухуровневый учебник «Химия. 10 класс» для общеобразовательной школы в первую очередь содержит материалы для базового уровня образования. В нем также изложены сведения, которые могут быть использованы в классах естественнонаучного профиля (второй уровень), и дополнительная информация для поступающих в вузы.

Приведены положения неорганической химии, базирующиеся на современных представлениях о строении вещества и химических явлениях. Использована современная методика преподавания химии в школе.

Содержание учебника продолжает и развивает курсы химии, изложенные в учебниках тех же авторов «Химия. 8 класс» и «Химия. 9 класс».

Учебник одобрен Федеральным экспертным советом и рекомендован к изданию Министерством общего и профессионального образования РФ. Включен в Федеральный перечень учебников.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.2я721

ISBN 5—7107—2718—0

Предисловие

Уважаемые учащиеся!

Вы благополучно окончили основную школу и решили продолжить свое образование в старшей школе.

Мы, авторы этого учебника, думаем, что вы уже в значительной степени определились со своей будущей если не профессией, то с целями в жизни и ваше отношение к школьным предметам, естественно, становится разным. Не исключение, наверное, и наш предмет — химия.

Тем из вас, кто считает, что без химии может обойтись и ограничится изучением химии как обязательного школьного предмета, предназначен *основной* текст. В нем мы постараемся показать и доказать вам, что без знания химии — центральной естественной науки — невозможно полноценное образование и формирование современного интеллигентного человека, умеющего отличать воинственное невежество, с которым вам, безусловно, предстоит столкнуться, от научно обоснованного понимания окружающего мира, в котором мы все живем.

Изучающим химию как науку, необходимую в их будущей профессии, но напрямую с химией не связанную, — помимо основного, предназначен текст, выделенный знаком ▲ с левой стороны каждого абзаца.

Для тех, кто поставил целью продолжить образование в вузе естественнонаучного профиля, кроме основного, предлагается дополнительный текст, основанный на материале вступительных экзаменов в различные вузы. Этот текст выделен знаком ◆ с левой стороны каждого абзаца. Для вас же приведены примеры конкурсных экзаменационных задач в некоторые высшие учебные заведения.

Соответствующие выделения сделаны и среди заданий. Следует только принять во внимание, что подобное разделение

текста и заданий носит рекомендательный характер. Учитель вправе поступить по своему усмотрению. Напомним, что, как и в предыдущих наших учебниках, задания, для которых в конце книги даны ответы или решения, отмечены звездочкой *.

После номера конкурсного задания указана аббревиатура вуза и год предложения этого задания: ГАНГ — Государственная академия нефти и газа им. И. М. Губкина, МГАТХТ — Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, МГУ — Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, ММА — Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова, МПГУ — Московский педагогический государственный университет им. В. И. Ленина, РХТУ — Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. Мы посчитали необходимым сохранить оригинальные авторские формулировки заданий. Заметим также, что в некоторых случаях требования вузовских заданий выходят далеко за рамки школьной программы по химии.

Обратите внимание, что в тестовых заданиях, обозначенных буквой Т, правильный ответ — единственный.

Все вы в курсах химии VIII—IX классов, мы надеемся, получили представление об основных законах химии и познакомились со свойствами некоторых химических элементов и их соединений. В последующих курсах X—XI классов свойства химических элементов и их соединений будут разбираться более основательно (в X классе — неорганическая и в XI классе — органическая химия). При этом мы будем опираться на общие химические законы, которые были изложены в курсах химии основной школы, так что вам непременно придется пользоваться обоими учебниками «Химия. 8 класс» и «Химия. 9 класс».

В то же время одной из главных задач курса химии X класса мы считаем выработку навыков реального применения полученных вами знаний, поэтому включили большое число задач.

Мы также предлагаем относительно большое число практических работ и лабораторных опытов, которые предоставляют учителю возможность выбора в зависимости от конкретных условий.

Желаем вам успехов.

Авторы

Глава 23

VIIA ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 23.1. Введение

Элементы, находящиеся в VIIA группе периодической системы, называются галогенами. Им была посвящена глава 12. В таблице 23.1 представлены факты и понятия, описанные в указанной главе, и те новые, которые будут представлены ниже. Вы можете увидеть, к каким разделам мы не возвращаемся вообще, считая, что сказанного ранее вполне достаточно.

Таблица 23.1

Глава 12	Глава 23
Электронное строение атомов	Размер атомов Энергия ионизации Энергия сродства к электрону Электроотрицательность
Электронное строение молекул	Длина химической связи Энергия химической связи Силы Ван-дер-Ваальса
Физические свойства простых веществ	
Взаимодействие с металлами Ионные соединения	
Окислительно-восстановительные процессы	Электронно-ионные уравнения
Окислительные свойства галогенов	

Глава 12	Глава 23
	Взаимодействие галогенов с водой Оксокислоты хлора и их соли
Применение галогенов	
Хлороводород и соляная кислота	Галогеноводородные кислоты Плавиковая кислота



- **1*. ГАНГ96.** Определите процентную концентрацию[1] раствора бромида калия, если известно, что из этого раствора массой 400 г вытеснен хлором бром массой 16 г.
- **2*. МПГУ96.** Через 200 г раствора иодида калия пропустили 100 мл газовой смеси, содержащей хлор. При этом выделилось 0,508 г кристаллического иода. Какова массовая доля (в %) [KI][2] в анализируемом растворе? Сколько хлора содержалось в газовой смеси?
- **3*. МПГУ96.** В какой массе хлорида калия содержится столько же калия, сколько его находится: а) в 5 моль сульфата калия; б) в 522 г сульфата калия?
- **4*. МПГУ96.** Имеется 20 л 10%-ного раствора поваренной соли (плотность 1,071 г/мл). Определите массовую долю соли в полученном растворе, если к исходному добавили 1,5 кг соли и 1,5 л воды.
- **5*. МПГУ96.** Сколько воды нужно прилить к 200 мл раствора с массовой долей соляной кислоты 38% (плотность 1,19 г/мл), чтобы получить раствор с массовой долей HCl 10%?

§ 23.2. Атомы галогенов



Размер атомов
Энергия ионизации
Энергия сродства к электрону

На рисунке 23.1 показаны относительные размеры атомов галогенов и образуемых ими ионов. В соответствии со сказанным два года назад (§ 12.1) вы видите, что размер

[1] Массовая доля, выраженная в процентах.

[2] В квадратных скобках — добавление авторов учебника.

атомов при движении по группе периодической системы сверху вниз увеличивается. Такая закономерность коррелирует[1] с числом электронных энергетических уровней в атоме элемента: чем больше уровней, тем дальше электроны от ядра, тем больше размер атома.

Сказанное очевидным образом относится и к ионам, образуемым атомами галогенов при присоединении к ним электронов.

Размер атома — это одна из важнейших характеристик, определяющих его свойства и свойства образуемых им веществ. Вспомните, именно исходя из размера атома мы объясняли формирование атомных и/или молекулярных кристаллических решеток. Маленькие атомы образуют молекулярные решетки. Атомы галогенов — практически самые маленькие атомы каждый в своем периоде, поэтому галогены образуют кристаллы, состоящие из молекул.

F	F^-	
71	133	
Cl	Cl^-	
99	181	
Br	Br^-	
114	196	
I	I^-	
133	220	

Рис. 23.1. *Размеры атомов галогенов (внутренняя окружность) и галогенид-ионов (внешняя окружность) (пм)*

- На рисунке 13.2 радиус атома фтора указан равным 40 пм (0,040 нм), а на рисунке 23.1 — 64 пм. Почему? Дело в том, что у отдельного, изолированного атома размера нет! Действительно, что такое размер атома, его радиус? Расстояние от ядра до... Ведь самые внешние электроны не находятся на каком-нибудь определенном расстоянии от ядра. Электронная плотность по мере

[1] К о р р е л я ц и я (от латинского *correlatio* — соотношение) — взаимная связь. Однако в отличие от однозначной функциональной зависимости (например, $y = x^2$) эта связь носит вероятностный характер, определяемый наличием неучтенных факторов. В данном случае с увеличением числа энергетических уровней размер атомов возрастает, но не пропорционально и не по другому закону, а... Если не верите, попробуйте найти функцию $r = f(n)$, где r — радиус атома и n — номер внешнего энергетического уровня.

удаления от ядра уменьшается, но никогда не становится равной нулю.

Перечитайте § 10.5. В нем показан «радиус» 1*s* АО в атоме водорода, равный 140 пм (0,14 нм). Он был выбран так, чтобы вероятность нахождения электрона внутри сферы данного радиуса составляла > 90%. Но это не физическая граница атома, так как электрон с вероятностью 10% может находиться и вне этой сферы.

В то же время в веществе, в молекуле атом занимает определенный объем, т. е. имеет размер. Очевидно, что этот размер зависит от того, в состав какого вещества входит атом. Например, в молекуле водорода H_2 расстояние между ядрами составляет 74 пм, и радиусом атома водорода в этой молекуле можно считать половину межъядерного расстояния, т. е. 37 пм. В ионе H_2^+ расстояние между ядрами равно 108 пм, следовательно, радиус атома водорода в нем — 54 пм. В кристаллической решетке атомарного водорода наименьшее расстояние между ядрами составляет 56 пм, следовательно радиус атома водорода в таком кристалле — 28 пм.

Таким образом, мы видим, что радиус атома — величина переменная, зависящая от формы соединения, в состав которого входит атом данного элемента.

Значит, если мы хотим найти закономерности в изменении размеров атомов в связи с положением элементов в периодической системе, мы должны сравнивать однотипные структуры с одинаковым характером химической связи. На рисунке 23.1 за радиус атомов галогенов принята половина межъядерного расстояния в их двухатомных молекулах.

На рисунке 13.2 сравниваются атомы, образующие различные типы веществ (от металлов до неметаллов). В таком случае сравнивают так называемые орбитальные радиусы атомов, за которые принимают вычисленное расстояние от ядра до главного максимума электронной плотности. Они отличаются от реальных расстояний между ядрами атомов в веществе. (Например, орбитальный радиус атома водорода равен 53 пм, сравните его с приведенными выше числами.) Однако и вычисленные радиусы позволяют проследить закономерности, определяемые положением элементов в периодической системе.

С величиной атома связаны две важные энергетические его характеристики — энергия ионизации и энергия сродства к электрону.

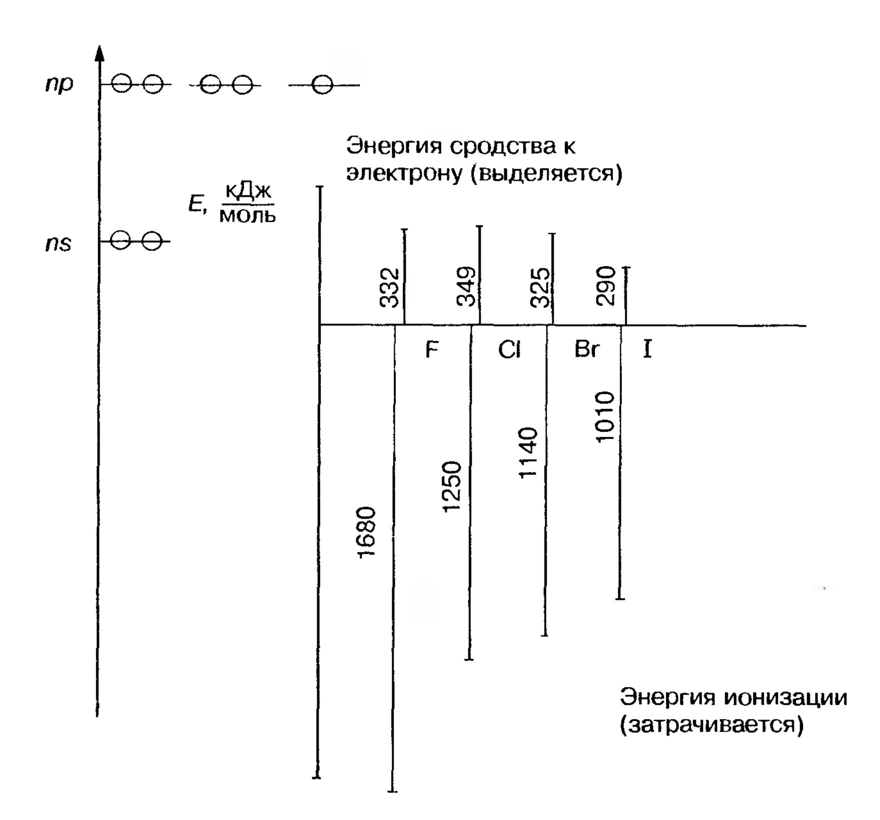


Рис. 23.2. *Энергия ионизации (затрачивается) и энергия сродства к электрону (выделяется) атомов галогенов. Слева — строение внешнего энергетического уровня атомов галогенов*

Энергия ионизации — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от нейтрального атома. Очевидно, что чем больше атом, чем дальше находятся электроны от ядра, тем меньше энергия ионизации (рис. 23.2).

Энергия сродства к электрону, или просто сродство к электрону, — это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. И в этом случае очевидно, что чем больше атом, тем слабее притягиваются ядром электроны, тем меньше энергия сродства к электрону (рис. 23.2).

▲ Если вы внимательно посмотрите на рисунок 23.2, то обнаружите нарушение правила, которое мы только что назвали «очевидным». Сродство к электрону меньшего атома фтора меньше, чем у большего атома хлора. Здесь проявляется тот же фактор электрон-электронного отталкивания, который мы обсуждали, описывая электронное строение калия (см. § 21.5, рис. 21.8). Этот фактор приводит к некоторым аномалиям, так как действует в противоположном направлении по сравнению с действием заряда атомного ядра. Сказывается он в случае большой электронной плотности на внешнем энергетическом уровне атома.

Энергия ионизации и сродство к электрону — именно те характеристики, которые количественно выражают способность атомов к взаимодействию, осуществляемому с помощью электронов.



▲ 1*. В § 12.1 приведены электронные формулы атомов фтора и хлора, а в § 21.5 — ряда других элементов. Напишите электронные формулы атомов брома и иода.

▲ 2. На рисунке 12.1 приведены энергетические диаграммы атомов фтора и хлора, а на рисунке 21.8 — ряда других элементов. Изобразите энергетические диаграммы атомов брома и иода.

3. Какой атом больше — O или F? S или Cl? Почему?

4. Как изменяются размеры атомов элементов при движении по периоду слева направо в периодической системе?

5. Энергия ионизации у какого атома больше — O или F? S или Cl? Почему?

6. Как изменяются энергии ионизации атомов элементов при движении по периоду слева направо в периодической системе?

▲ 7. Используя данные, приведенные на рисунке 23.2, постройте диаграмму суммарных значений энергий ионизации и сродства к электрону для галогенов. Сравните эти величины (суммы энергии ионизации и сродства к электрону) с относительной окислительной способностью галогенов. Именно на основе подобных данных построена таблица относительных электроотрицательностей химических элементов (с. 11). Понятие об электроотрицательности химического элемента и было введено для характеристики относительной окислительной активности простых веществ, образованных соответствующими элементами.

Относительные электроотрицательности элементов (по Полингу)

						H										
						2,1										
Li	Be											B	C	N	O	F
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La—Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,0—1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,9	2,0	2,2	
Fr	Ra	Ac—Lr														
0,7	0,9	1,1—1,4														

§ 23.3. Молекулы галогенов

Молекулы галогенов двухатомны (см. § 12.2, рис. 12.2), и химическая связь в этих молекулах ковалентная (см. § 18.3). Их реакционная способность[1] (как и других веществ) в значительной степени зависит от прочности их молекул, т. е. от энергии химической связи в них.

Вспомним, от чего зависит энергия химической связи между атомами. Во-первых, от числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях. (Чем больше электронов на связывающих МО, тем прочнее связь.) У всех атомов галогенов имеется по одному неспаренному электрону на их внешнем энергетическом уровне. Поэтому образуется одна связывающая МО, как показано на рисунке 12.2. В этом отношении электронное строение молекул всех галогенов одинаково.

Во-вторых, энергия химической связи зависит от электронной плотности на связывающей МО. Здесь определяющим фактором оказывается размер атома. Чем больше атом, тем меньше электронная плотность на его АО и соответственно больше длина химической связи и меньше электронная плотность на молекулярных орбиталях, меньше энергия связи (рис. 23.3). Длина химической связи — это расстояние между ядрами соединенных этой связью атомов.

И снова обратите внимание на фтор. Опять слишком высокая электронная плотность ослабляет связь. Все хорошо в меру!

[1] Что такое «реакционная способность»? Термин не имеет общепринятого значения. Мы его будем употреблять как характеристику «легкости» вступления вещества (молекулы, атома и т. п.) в химическую реакцию, как скорость такой реакции. Например, кислород очень медленно окисляет резину, а озон быстро; мы говорим о большей реакционной способности озона.

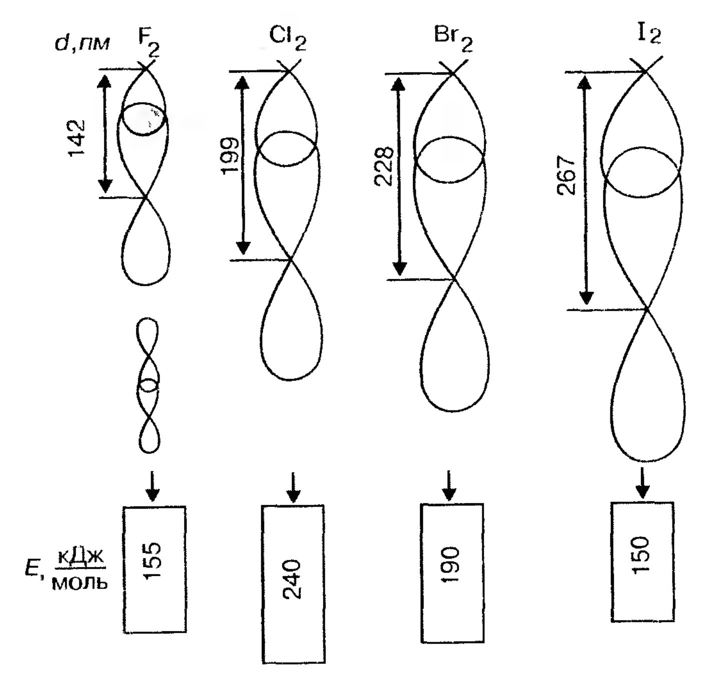


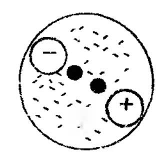
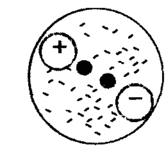
Рис. 23.3. *Межъядерные расстояния (длина связи) d и энергия связи E в молекулах галогенов*

Теперь посмотрим, какие силы заставляют нейтральные молекулы с насыщенными связями соединяться между собой. В § 16.2 мы просто констатировали факт существования веществ, кристаллические решетки которых образованы молекулами. Мы также указывали, что с ростом молекулярной массы прочность связи между молекулами увеличивается, что проявляется в повышении их температур кипения и плавления.

Какова же природа межмолекулярного взаимодействия?

Между молекулами действуют так называемые силы Ван-дер-Ваальса[1], имеющие, как и другие межатомные взаимодействия, электрическую природу. В любой молекуле из-за того, что она представляет собой систему с движущимися электрическими зарядами (ядрами и электронами), непрерывно возникают, перемещаются и исчезают

[1] Ван-дер-Ваальс (1837—1923) — голландский физик, который вывел уравнение состояния реального неидеального газа, т. е. учел межмолекулярное взаимодействие.

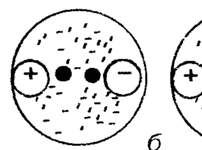
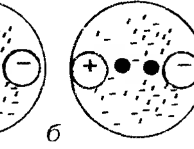
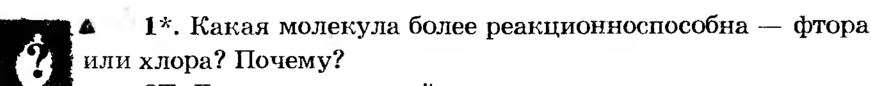



Рис. 23.4. *Природа сил Ван-дер-Ваальса: а — флуктуации электронной плотности в удаленных друг от друга молекулах: б — корреляция в распределении электронной плотности в соседних молекулах*

мгновенные полюса, так как центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают (рис. 23.4). Такие полюса имеются и в атомах (представьте себе, что электрон в атоме водорода находится то слева, то справа от ядра, в результате чего отрицательный полюс появляется соответственно то слева, то справа). Вероятность полной компенсации зарядов в многоатомной многоэлектронной молекуле еще меньше.

В отдаленных друг от друга невзаимодействующих молекулах появление разноименных полюсов осуществляется как случайные, независимые друг от друга события, т. е. носит характер флуктуаций[1].

При сближении молекул возникновение полюсов перестает быть полностью случайным, независимым, появляется некоторая согласованность, корреляция в их возникновении, обеспечивающая более частое появление по соседству разноименных полюсов, т. е. межмолекулярное притяжение. Вполне очевидно, что силы Ван-дер-Ваальса быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами.



1*. Какая молекула более реакционноспособна — фтора или хлора? Почему?

2Т. Длина химической связи — это расстояние между
А) атомами в молекуле
Б) электронными оболочками атомов
В) двумя ядрами атомов в молекуле
Г) внешними электронами атомов в молекуле

[1] Ф л у к т у а ц и и (от лат. *fluctuatio* — колебания) — случайные отклонения от средних значений наблюдаемых физических величин, характеризующих систему из большого числа частиц.

3. Что такое энергия химической связи?

4. На основании данных рисунка 23.3 постройте график зависимости энергии связи в молекулах галогенов от длины связи.

5Т. Насыщенными химическими связями называются связи
А) одинарные
Б) двойные
В) тройные
Г) кратные

6*. Можно ли считать ионные связи насыщенными? Ответ мотивируйте.

7Т. Температуры кипения галогеноводородов возрастают в ряду
А) HBr—HCl—HI
Б) HCl—HBr—HI
В) HI—HCl—HBr
Г) HI—HBr—HCl

8. Что означает слово «корреляция»?

§ 23.4. Окислительно-восстановительные реакции



Электронно-ионные уравнения
Уравнения полуреакций
Сокращенное ионное уравнение

В § 12.4—12.5 мы ввели понятие об окислительно-восстановительных процессах, рассматривая примеры взаимодействия галогенов с металлами. Здесь мы распространим его на сложные молекулы. Напомним, окислители — это молекулы (или ионы, если речь идет о реакциях в растворах электролитов), которые присоединяют электроны, а восстановители — те, которые отдают электроны.

Рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций.

Один из промышленных способов получения брома заключается в действии хлора на его соли, выделяемые из морской воды. (*Прилейте немного хлорной воды к раствору какого-либо бромида и вы увидите результат этой реакции.*)

Реакция $NaBr + Cl_2 \rightarrow$ основана на том, что хлор является более сильным окислителем, чем бром.

Окислитель присоединяет электроны

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

Аналогично восстановитель, которым служат бромид-ионы Br^- (ведь NaBr — электролит), отдает электроны:

$$2Br^- - 2e^- = Br_2$$

Суммарное уравнение реакции получится, если мы сложим так называемые уравнения полуреакций (*обратите внимание на форму записи*):

Коэффициенты →

$$\begin{array}{r|l} 1 & Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \text{ (процесс восстановления)} \\ 1 & 2Br^- - 2e^- = Br_2 \text{ (процесс окисления)} \end{array}$$

$$\mathbf{Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2}$$

$$+ 2Na^+ \quad + 2Na^+$$

$$Cl_2 + 2NaBr = 2NaCl + Br_2$$

После простого сложения уравнений полуреакций, в одном из которых записан процесс восстановления, а во втором — окисления, мы получили сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции (затенено). Чтобы перейти от него к записи формул веществ, необходимо было прибавить по два иона натрия в левую и правую части уравнения в соответствии с тем, что в качестве реагента был взят бромид именно натрия.

В качестве второго примера рассмотрим реакцию концентрированной соляной кислоты с оксидом марганца (IV), которая служит одним из лабораторных способов получения хлора:

$$HCl + MnO_2 \rightarrow$$

Первый шаг, который мы должны сделать, приступая к составлению уравнения окислительно-восстановительной реакции, — это найти окислитель и восстановитель. В данной реакционной смеси присутствуют молекулы воды H_2O, ионы водорода H^+, хлорид-ионы Cl^- и твердый оксид марганца MnO_2.

Молекулы воды в окислительно-восстановительных процессах, как правило, не участвуют в качестве ни восстановителей, ни окислителей[1].

Ионы водорода окисляют металлы, стоящие в ряду активности до водорода. Но в рассматриваемом процессе вообще нет металла в свободном состоянии.

В условии примера сказано, что эта реакция используется для получения хлора, который может образоваться при окислении хлорид-иона:

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$$

Следовательно, хлорид-ион — восстановитель.

На роль окислителя остается только диоксид марганца. В кислой среде этот оксид восстанавливается до катиона Mn^{2+}. (При изучении окислительно-восстановительных реакций вам придется запоминать продукты окисления и восстановления.) Освободившийся кислород входит в состав воды (*вспомните, какие вещества образуются при растворении оксидов металлов в кислотах*), а источником водорода для образования воды послужат ионы водорода (при этом получается две молекулы воды — по числу атомов кислорода — и израсходуется четыре иона водорода):

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$$

Теперь мы можем составить сокращенное ионное уравнение по вышеприведенной схеме:

$$\begin{array}{r|l} 1 & 2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \\ 1 & MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O \end{array}$$

$$\mathbf{2Cl^- + MnO_2 + 4H^+ = Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O}$$

$$+ 2Cl^- \qquad + 2Cl^-$$

$$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

Снова сокращенное ионное уравнение затенено.

Записи полуреакций, с помощью которых мы находили коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, можно называть электронно-ионными уравнениями.

[1] В § 12.5 приведен пример нарушения этого правила (*найдите его*). Нет правил без исключений, в отличие от законов природы, исключений не знающих.

?

1. Какое уравнение реакции называется сокращенным ионным?

2. Какое уравнение реакции называется электронно-ионным?

3. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции соляной кислоты с гидроксидом натрия.

4. Что такое сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции?

5. Составьте уравнение реакции хлора с иодидом калия.

6. Составьте уравнение реакции брома с иодидом калия.

7*. Составьте уравнение реакции соляной кислоты с оксидом железа (III). В состав какого соединения вошел кислород?

8*. Составьте уравнение реакции соляной кислоты с оксидом свинца (IV). Это еще один способ лабораторного получения хлора.

9*. **ГАНГ.** Какой из перечисленных ионов может быть восстановителем: Ca^{2+}, Al^{3+}, K^{+}, S^{2-}, Zn^{2+}?

§ 23.5. Оксокислоты хлора и их соли



В § 12.5 мы написали уравнение реакции хлора с водой (*найдите его*), пропустив одну важную промежуточную стадию — образование хлорноватистой кислоты HClO:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Рассмотрим эту стадию с точки зрения окислительно-восстановительных процессов. В отличие от предыдущих рассмотренных нами реакций, в этом процессе окислителем и восстановителем выступают молекулы одного и того же вещества, а именно хлора. Такие реакции иногда называются реакциями самоокисления-самовосстановления[1]:

[1] Чаще их называют реакциями диспропорционирования, хотя и непонятно почему. Ведь диспропорция — это «несоразмерность в расположении частей, отсутствие пропорции», как сказано в «Словаре русского языка» С. И. Ожегова.

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \\ 1 & Cl_2 + 2H_2O - 2e^- = 2HClO + 2H^+ \end{array}$$

$$2Cl_2 + 2H_2O = 2Cl^- + 2HClO + 2H^+$$

$$Cl_2 + H_2O = Cl^- + HClO + H^+$$

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Образующаяся в этой реакции хлорноватистая кислота — один из сильнейших окислителей, на чем основано ее использование для отбеливания тканей (разрушает органические красители), а также для дезинфекции помещений.

Относительно реакции хлора с водой следует еще добавить, что она обратимая, причем равновесие сильно смещено влево. В растворе хлор в основном присутствует в виде молекул и лишь около одной трети их подвергается превращению. Поэтому в значительной степени этот раствор можно считать раствором хлора в воде, который обычно называют хлорной водой. Он пахнет хлором, имеет зеленовато-желтую окраску, присущую хлору. Фактически хлорной водой является водопроводная вода, для обеззараживания которой применялся хлор. Иногда мы это ощущаем непосредственно по ее запаху.

Для дезинфекции помещений используется не хлорноватистая кислота, а ее соль — «хлорная известь» $Ca(OCl)_2$. Хлорная известь получается при пропускании хлора в известковое молоко — взвесь гашеной извести в воде:

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

Сравните реакцию хлора с водой, уравнение которой записано выше, с этой реакцией. В первом случае образуются две кислоты, а во втором, при использовании щелочи, — две соли[1].

▲ Хлорноватистая кислота слабая, слабее угольной. Поэтому ее соли разрушаются на воздухе под действием углекислого газа:

$$Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2HClO$$

[1] На самом деле хлорной известью называют именно эту смесь солей.

Хлорноватистая кислота очень неустойчивая и довольно быстро разлагается с выделением атомарного кислорода:

$$HClO = HCl + O$$

Если пропускать хлор в горячий раствор щелочи, то образуются две соли, одна из которых хлорид (соль соляной кислоты), а вторая хлорат — соль **хлорноватой кислоты** $HClO_3$.

Напишем уравнение реакции образования хлората калия — знакомой нам бертолетовой соли $KClO_3$:

$$Cl_2 + KOH \rightarrow$$

$$5 \,|\quad Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

$$1 \,|\quad Cl_2 + 12OH^- - 10e^- = 2ClO_3^- + 6H_2O$$

$$6Cl_2 + 12OH^- = 10Cl^- + 2ClO_3^- + 6H_2O$$

$$+ 12K^+ \qquad\qquad + 12K^+$$

$$6Cl_2 + 12KOH = 10KCl + 2KClO_3 + 6H_2O$$

Эта реакция проводится в сильно щелочной среде, поэтому мы не можем применять ионы водорода для составления ее уравнения. Для уравнивания числа атомов кислорода используем гидроксид-ионы.

В состоянии высшей валентности хлор образует одну из самых сильных известных кислот — **хлорную кислоту** $HClO_4$.

В таблице 23.2 приведены все оксокислоты хлора.

Таблица 23.2

Оксокислоты хлора

Формула	$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Название	Хлорноватистая	Хлористая	Хлорноватая	Хлорная
Названия солей	Гипохлориты	Хлориты	Хлораты	Перхлораты
Изменение силы кислот	Увеличение →			
Изменение окислительной способности	Ослабление →			



1. Какое из уравнений, записанных для реакции хлора с водой, является сокращенным ионным?

2. Обратима или необратима реакция хлора со щелочами? Почему?

3. Почему в уравнениях, написанных для реакции хлора с водой, мы представили хлорноватистую кислоту в виде молекулы, а не в ионном виде, как соляную?

4. Напишите уравнение реакции хлора с холодным водным раствором гидроксида натрия.

5. Напишите уравнение реакции хлора с горячим водным раствором гидроксида натрия.

6*. Бертолетова соль иногда применяется для лабораторного получения кислорода. Одним из продуктов реакции, проводимой при не очень сильном нагревании, является хлорид калия. Сколько кислорода можно получить из 1 г бертолетовой соли? (*Вспомните понятие о молярном объеме газа, которое было введено в § 5.3.*)

7. Какую валентность имеет хлор в соляной, хлорноватистой, хлорноватой и хлорной кислотах?

8*. Напишите формулы кислотных оксидов, соответствующих кислотам, указанным в предыдущем задании. Для какой из них задача не имеет смысла?

9*. Гидролизуются ли соли хлорноватистой кислоты? Если да, напишите уравнение гидролиза ее натриевой соли. Если нет, объясните почему.

10*. Гидролизуются ли соли хлорной кислоты? Если да, напишите уравнение гидролиза ее калиевой соли. Если нет, объясните почему.

11*. **МГУ97.** К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г соли, в состав которой входят литий, хлор и кислород, добавили раствор иодида натрия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 4,57 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

12*. **МГУ96.** К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили избыток иодида калия; при этом выделилось 3,05 г иода. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

§ 23.6. Галогеноводороды

Все соединения галогенов с водородом — галогеноводороды являются газами, которые при взаимодействии с водой, растворяясь в ней, образуют кислоты. При этом фтороводородная, или плавиковая[1] кислота HF — слабая, а остальные сильные. Слабость плавиковой кислоты объясняется малым размером атома фтора, который поэтому значительно прочнее связан с атомом водорода, чем атомы других галогенов. Прочная связь в молекуле HF обусловливает малую степень диссоциации.

Особенностью плавиковой кислоты является ее способность взаимодействовать с оксидом кремния (IV):

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Поэтому фтороводород нельзя получать и сохранять в стеклянной посуде (ведь SiO_2 — основная составная часть стекла). На подобном взаимодействии основано применение HF для травления стекла. При этом вследствие удаления частичек SiO_2 поверхность стекла становится матовой, что и используют для нанесения на стекло различных меток, надписей и т. п.

В отличие от других галогеноводородов иодоводород и соли иодистоводородной кислоты проявляют заметную восстановительную активность, что используется для обнаружения примесей веществ-окислителей в воздухе. Для этого применяется так называемая иодокрахмальная бумага — фильтровальная бумага, пропитанная растворами иодида калия и крахмала и высушенная. Если ее увлажнить и внести в атмосферу, содержащую окислитель, то в результате выделения свободного иода и его взаимодействия с крахмалом бумага посинеет. Так можно установить в воздухе наличие озона, хлора и других окислителей:

$$2KI + O_3 + H_2O = 2KOH + O_2 + I_2$$

(Здесь окислительную активность проявляет лишь один атом кислорода из молекулы O_3.)

---

[1] Название «плавиковая» происходит от названия ее соли фторида кальция CaF_2, образующего минерал плавиковый шпат (другое название этого минерала — флюорит).



1Т. В водном растворе может протекать реакция

$$2HCl + Na_2S = 2NaCl + H_2S\uparrow$$

так как соляная кислота

А) слабая
Б) сильная
В) имеет запах
Г) хорошо растворима в воде

2. Почему плавиковая кислота слабее соляной?

3. Напишите уравнение реакции, приводящей к окрашиванию иодокрахмальной бумаги в атмосфере, содержащей хлор.

4. Иодид-ион может быть окислен до иода трехвалентным железом, которое при этом восстанавливается до двухвалентного. Составьте уравнение реакции иодида натрия с хлоридом железа (III).

5*. ММА96. С какими из перечисленных ниже веществ, находящихся в водных растворах, будет вступать в окислительно-восстановительную реакцию сульфат железа (III): аммиак, иодид аммония, ацетон, гипохлорит калия? Напишите уравнение реакции.

Глава 24

VIA ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 24.1. Введение

Из элементов, находящихся в VIA группе периодической системы, с кислородом вы знакомились в курсе химии VIII класса. Ему были посвящены глава 4 «Кислород» и глава 7 «Вода. Водные растворы», где рассматривались также такие важные понятия, как тепловой эффект и скорость химической реакции. В курсе IX класса в § 19.1, 19.3 и 19.4 рассказывалось о сере и некоторых ее соединениях.

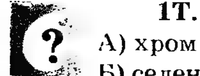
В таблице 24.1 перечислены факты и понятия, описанные в указанных разделах, и те новые, которые будут представлены в данной главе. Нижеприведенные задания помогут вспомнить или повторить изученный вами ранее материал.

Таблица 24.1

Главы 4, 7 и 19	Глава 24
Кислород в природе	
Кислород как химический элемент	
Оксиды	Классификация оксидов Получение оксидов
	Пероксиды
Физические свойства кислорода	
Химические свойства кислорода. Реакции окисления. Горение	

Продолжение

Главы 4, 7 и 19	Глава 24
Озон. Явление аллотропии	
Получение кислорода	
Воздух. Применение кислорода и воздуха	
Вода в природе. Получение воды. Физические свойства воды	Водородная связь
Вода как растворитель	Кристаллогидраты
Химические свойства воды	Пероксид водорода
Химический элемент сера. Оксиды серы	Сероводород, сульфиды и полисульфиды
Серная кислота. Производство. Физические и химические свойства. Применение	Сернистая кислота. Сульфиты
Тепловой эффект химической реакции. Термохимические уравнения	Энтальпия химической реакции. Энтальпия образования вещества. Закон Гесса
Скорость химических реакций. Катализ	Энергия активации. Правило Вант-Гоффа. Закон действующих масс. Константа скорости реакции
Химическое равновесие. Смещение равновесия. Константа равновесия	Принцип Ле Шателье — Брауна
	pH



1Т. К элементам VIA группы не относится
А) хром
Б) селен
В) теллур
Г) полоний

2Т. Число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов элементов VIA группы
А) два
Б) четыре
В) шесть
Г) восемь

3Т. Среди простых веществ, образованных элементами VIA группы, при комнатной температуре газом или смесью газов являются

А) сера и селен В) теллур
Б) кислород и сера Г) кислород

4Т. Тепловой эффект химической реакции — это теплота

А) выделяющаяся в результате реакции
Б) поглощающаяся в результате реакции
В) выделяющаяся или поглощающаяся в результате реакции
Г) затраченная на проведение реакции

5Т. Скорость химической реакции не увеличивается при

А) повышении температуры В) повышении давления
Б) понижении температуры Г) использовании катализатора

6Т. Катализатор — это вещество

А) не участвующее в реакции В) замедляющее реакцию
Б) ускоряющее реакцию Г) увеличивающее количество продукта реакции

7Т*. Химическое равновесие — состояние системы, когда в ней

А) количество вещества не меняется
Б) ничего не происходит
В) скорости прямой и обратной реакций равны
Г) все реакции прекращаются

8Т. Химическая формула серной кислоты

А) H_2S В) H_2SO_4
Б) H_2SO_3 Г) $H_2S_2O_3$

9Т. Химическая формула сернистого газа

А) H_2S В) SO_3
Б) SO_2 Г) S_8

10*. ГАНГ. Найти массу воды (в г), которую нужно выпарить, чтобы из 3 литров 20%-ного раствора (плотностью 1,143 г/см^3) получить насыщенный раствор при 20 °С, концентрация которого при этой температуре составляет 46,8%.

§ 24.2. Оксиды

Мы живем на планете с кислородной атмосферой. Поэтому и химия процессов и явлений, протекающих на Земле, в значительной степени связана с химией кислородсодержащих соединений.

Простейшими среди кислородсодержащих соединений являются, естественно, бинарные — о к с и д ы и п е р о к с и д ы. Молекулы этих соединений различаются электронным строением. В оксидах отсутствуют связывающие молекулярные орбитали между атомами кислорода, а в пероксидах они имеются. О пероксидах мы поговорим в § 24.4, а здесь обобщим сведения об оксидах, которые были приведены в отдельных разделах нашего курса.

В таблице 24.2 приведена общая классификация оксидов с несколькими примерами для отдельных типов оксидов. Выполняя задания, вы сможете увеличить число примеров.

Таблица 24.2

Классификация оксидов

По типу химической связи					
Ионные			**Ковалентные**		
По кислотно-осно́вным характеристикам					
Осно́вные		**Амфотерные**	**Кислотные**		**Несолеобразующие**
Отношение к воде					
Реагируют	**Не реагируют**	**Не реагируют**	**Реагируют**	**Не реагируют**	**Не реагируют**
Примеры					
Na_2O, CaO	FeO, MnO	Al_2O_3, ZnO	SO_3, P_2O_5, Mn_2O_7, CrO_3	SiO_2, Ta_2O_5	CO, N_2O, NO

Оксиды образуются в различных реакциях веществ с кислородом. В заданиях 9—11 мы предлагаем вам самим написать уравнения нескольких реакций, имеющих промышленное значение.

Оксиды получаются также при термическом разложении более сложных соединений, в первую очередь солей и гидроксидов. Вот примеры таких реакций, имеющих практическое значение:

производство негашеной извести и иногда углекислого газа

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

приготовление высокопористого силикагеля, используемого, в частности, для осушки воздуха

$$H_2SiO_3 = H_2O + SiO_2$$

В некоторых случаях, особенно когда необходимо получить неустойчивый, легко разлагающий оксид, проводят дегидратацию кислот с помощью сильных водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты или фосфорного ангидрида[1] — оксида фосфора (V). Так с помощью серной кислоты получают оксид марганца (VII):

$$2HMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_{4,конц}} Mn_2O_7 + H_2O$$



1Т. Оснóвными оксидами являются оксиды
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

2. Приведите два примера оснóвных оксидов (помимо указанных в таблице 24.2).

3Т. Кислотными оксидами являются оксиды
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

4. Приведите два примера кислотных оксидов (помимо указанных в таблице 24.2).

5Т. Амфотерными оксидами являются оксиды
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

6. Приведите два примера амфотерных оксидов (помимо указанных в таблице 24.2).

[1] А н г и д р и д а м и кислот называются соответствующие кислотные оксиды (вещества кислотного характера, но без водорода; на самом деле остаток, получающийся при отнимании воды от оксокислоты). Фосфорной кислоте H_3PO_4 соответствует ангидрид P_2O_5.

7Т. Несолеобразующими оксидами являются оксиды
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

8. Приведите два примера несолеобразующих оксидов (помимо указанных в таблице 24.2).

9Т. Ионная химическая связь имеет место в оксидах
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

10. Приведите два примера оксидов с ионной связью (помимо указанных в таблице 24.2).

11Т*. Ковалентная химическая связь имеет место в оксидах
А) только металлов
Б) только неметаллов
В) металлов с высокой валентностью и неметаллов
Г) металлов с низкой валентностью и неметаллов

12. Приведите два примера оксидов с ковалентной связью (помимо указанных в таблице 24.2).

13Т. Химическая формула силикагеля
А) SO_2 В) CO_2
Б) SiO_2 Г) H_2SiO_3

14*. Оксид хлора (VII) может быть получен действием фосфорного ангидрида на хлорную кислоту. Напишите уравнение соответствующей реакции. Является ли она окислительно-восстановительной?

15. Напишите уравнения реакций, которые используются для получения оксидов в производстве серной кислоты.

16. В производстве чистой фосфорной кислоты исходным веществом служит фосфор. Напишите уравнения соответствующей цепочки реакций.

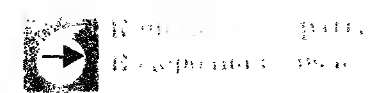
17*. Сколько фосфорной кислоты получится из 1 т фосфора, если выход кислоты составит 90%[1]?

18. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе производства азотной кислоты, если в качестве исходного вещества взят аммиак.

19*. ГАНГ. Найдите простейшую формулу вещества, содержащего 77,8% железа и 22,2% кислорода.

[1] Число условное.

§ 24.3. Вода



Вода — один из важнейших оксидов. Мы уже отмечали, что на Земле большинство химических процессов происходит с участием воды, выступающей главным образом в качестве растворителя, т. е. в водных растворах. Поэтому столь важны свойства воды, определяемые строением ее молекул.

Схема электронного строения молекулы воды

$$\begin{array}{c} :\ddot{O}:H \\ H \end{array}$$

показывает, что вокруг атома кислорода имеется четыре максимума электронной плотности. Как вы знаете, одноименные заряды отталкиваются и поэтому в пространстве располагаются на максимально удаленном расстоянии друг от друга. Если мысленно провести прямые линии от ядра атома кислорода через максимумы электронной плотности на молекулярных орбиталях (МО), то окажется, что они будут направлены в вершины правильного тетраэдра. Мы обсуждали эту проблему, рассматривая молекулу метана CH_4 (§ 20.3)

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{C}:H \\ H \end{array}$$

которая имеет тетраэдрическое строение (рис. 20.2) с углом НСН между связями 109,5°. Такое же значение должен иметь ∠НОН в молекуле воды. Однако если в молекуле CH_4 все МО одинаковы, в молекуле H_2O лишь два максимума электронной плотности находятся между атомами (О и Н) на связывающих МО; остальные две электронные пары свободны. Поэтому идеальной симметрии в молекуле воды

быть не может и ∠НОН = 104,5° — близок, но не равен точно тетраэдрическому. Молекула воды угловая:

$$\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ H \quad H \end{array}$$

Максимумы электронной плотности на связывающих МО смещены к атому кислорода, поэтому молекула воды полярная.

Высокая полярность молекул воды обусловливает их сильное взаимодействие в водных растворах с ионами электролитов, что обеспечивает диссоциацию последних. Действительно, соли, кислоты, основания, растворенные в воде, диссоциируют на ионы. В практически неполярных растворителях, например в этаноле, диссоциация отсутствует.

Проведем такой опыт. Приготовим растворы хлорида кобальта (II) в воде и этаноле и испытаем их на электропроводность (рис. 24.1). Окажется, что розовый водный раствор электропроводен, а синий спиртовой раствор электролитом не является.

Сильное взаимодействие полярных молекул воды с ионами приводит к тому, что во многих случаях при кристаллизации растворенного вещества из раствора выделяется его соединение с водой — кристаллогидрат. Вот несколько примеров веществ, с которыми вы уже встречались на страницах нашего учебника:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — кристаллическая сода;

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс.

При нагревании кристаллогидраты теряют воду, превращаясь в безводные соли. Очень наглядно превращение

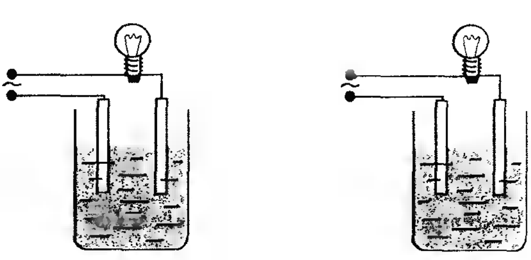


Рис. 24.1. *Вы сами можете указать спиртовой и водный растворы*

голубого медного купороса в белый сульфат меди (II). *Проделайте этот опыт, нагревая очень немного медного купороса, помещенного в пробирку, над пламенем газовой горелки или спиртовки. Добавьте после окончания нагревания и охлаждения немного воды и наблюдайте обратное превращение. Если окажется возможным, проведите такие же опыты с другими окрашенными кристаллогидратами.*

В § 23.2 при рассмотрении межмолекулярного взаимодействия мы описывали силы Ван-дер-Ваальса, имеющие электростатическую природу. Особенно сильное взаимодействие этого типа возникает, если так называемые эффективные заряды на атомах в молекуле относительно велики, что бывает при соединении атомов с большой разницей электроотрицательностей.

Этот случай особенно часто реализуется в водородсодержащих молекулах, а именно в молекулах, в которых водород соединен с очень электроотрицательными атомами. Образующиеся между этими молекулами связи так называются водородными.

Существование водородных связей в воде препятствует плотнейшей упаковке ее молекул, что приводит к формированию достаточно ажурной структуры льда (рис. 24.2). В жидкой воде водородные связи в значительной степени разрушены в результате теплового движения, поэтому ее плотность оказывается больше, чем льда. Это одно из «аномальных» свойств воды. Ведь в большинстве случаев плотность твердых веществ выше, чем жидких.

Водородные связи играют огромную роль в биохимических системах. Именно они обеспечивают соединение и разъединение нитей в двойной спирали молекулы ДНК. Каждая из водородных связей не очень прочна и легко разрывается под воздействием небольших сил. Однако в длинных молекулах, каковыми являются молекулы белков, благодаря большому числу водородных связей создается прочная связь. Это явление очень напоминает эффект застежки-молнии. Она легко застегивается и расстегивается и вместе с тем обеспечивает прочное соединение деталей одежды.

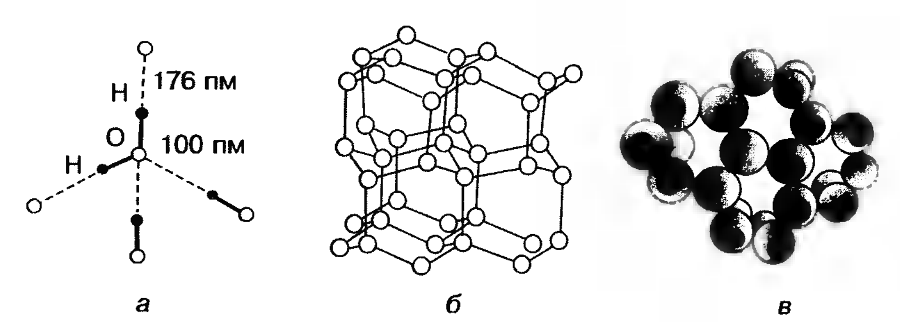


Рис. 24.2. *Структура льда: а — распределение обычных (сплошная линия) и водородных (пунктир) связей в кристалле; б — структурная схема строения льда; в — модель структуры льда*



1. Четыре максимума электронной плотности могут располагаться в одной плоскости, так что линии, проведенные через них от ядра центрального атома, окажутся направленными в вершины квадрата. В трехмерном пространстве они направлены в вершины тетраэдра. Какова величина углов между химическими связями в первом и втором случаях? Какие из них энергетически выгоднее?

2*. Схема электронного строения молекулы CO_2:

$$:\ddot{O}::C::\ddot{O}:$$

Каков ∠ OCO? Полярна ли молекула оксида углерода (IV)?

3. Полярны ли химические связи C—H в молекуле метана? Полярна ли молекула метана?

4*. Сформулируйте правила, при выполнении которых молекула, образованная разными атомами, окажется полярной или неполярной.

5*. На рисунке 24.3 показана зависимость энергии гидратации некоторых ионов от их размеров и зарядов. Объясните эту зависимость.

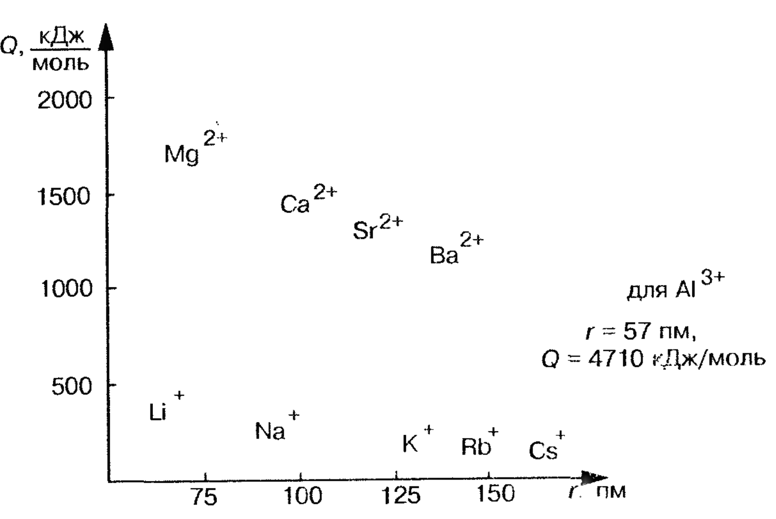


Рис. 24.3. *Зависимость теплоты гидратации Q ионов от их радиуса r и заряда*

3 Зак. № 433 Гузей

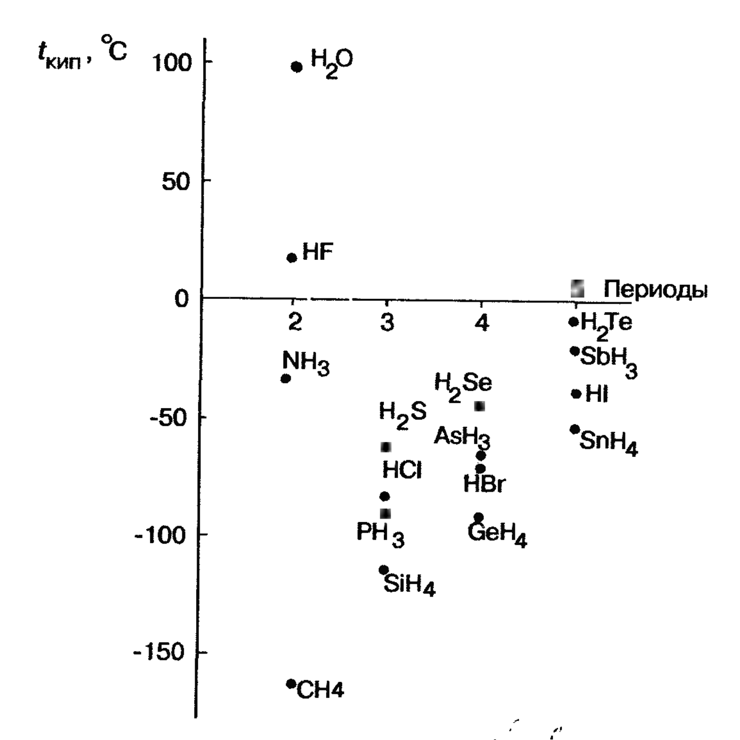


Рис. 24.4. *Температуры кипения водородных соединений неметаллов*

6*. На основании данных рисунка 24.3 найдите с помощью экстраполяции[1] энергии гидратации одно- и двухзарядных катионов с радиусом, равным радиусу иона Al^{3+}.

7*. Постройте график зависимости энергии гидратации иона от его заряда.

8*. В каком веществе — воде или фтороводороде водородные связи прочнее? Почему?

9*. В каких единицах выражается прочность химической связи?

10*. Почему температура кипения воды выше, чем фтороводорода?

11*. Дайте определение водородной связи.

---

[1] Экстраполяция (от лат. *extra* — сверх, вне и лат. *polio* — приглаживаю, изменяю) — распространение, продолжение найденной зависимости за пределы изученной области. Интерполяция (от лат. *interpolatio* — изменение, переделка) — отыскание промежуточных значений величины по некоторым известным ее значениям. Если это не очень понятно, посмотрите в ответы.

12*. На рисунке 24.4 приведены температуры кипения ряда водородных соединений. Объясните немонотонность изменения этих температур для соединений, образованных элементами VIIA—VA групп, и монотонность в пределах IVA группы.

13*. На основании сказанного в данном параграфе, а также в § 7.2 перечислите «аномальные» свойства воды и объясните, в чем проявляется аномальность и по какой причине.

14Т. При комнатной температуре вода

А) газ
Б) жидкость
В) твердая
Г) жидкокристаллическая

15Т*. Плотность воды при 4 °С и льда при −2 °С соответственно равны (г/см^3)

А) 0,92 и 1
Б) 1 и 0,92
В) 1 и 1
Г) 0,92 и 0,92

16Т*. Аномальные свойства воды объясняются

А) ее химическим составом
Б) ее цветом
В) полярностью ее молекул
Г) наличием водородных связей между молекулами

17Т*. При растворении в воде с нею не взаимодействует химически[1]

А) хлор
Б) оксид серы (VI)
В) карбонат натрия
Г) хлорид натрия

18Т*. При комнатной температуре с водой химически взаимодействуют три и только три вещества из группы

А) Fe, Na, $Fe(OH)_3$, NH_3
Б) SO_3, CaO, NaOH, K
В) SiO_2, SO_2, FeO, MgO,
Г) S, N_2, Al, Mg

19Т*. При электролизе водного раствора гидроксида натрия масса раствора уменьшилась на 1,8 г. Объемы (н. у.) выделившихся водорода и кислорода соответственно равны (л)

А) 2,24 и 4,48
Б) 4,48 и 2,24
В) 2,24 и 2,24
Г) 4,48 и 4,48

20*. МПГУ96. Сколько молекул содержится в воде массой [illegible] г? Сколько атомов всех элементов содержится в этой массе воды?

21*. МПГУ96. 1200 г раствора соли с массовой долей 20% упарили до 800 г. Какова концентрация полученного раствора?

---

[1] Химическое взаимодействие (в отличие от простого смешения и образования раствора) — это взаимодействие с образованием новых веществ, но не гидратов.

§ 24.4. pH

→

В § 17.3 и 17.4 рассмотрены количественные характеристики процесса электролитической диссоциации веществ в водных растворах (*обязательно перечитайте эти параграфы*).

Для процесса диссоциации воды

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

константа равновесия процесса (она называется **ионным произведением воды** и обозначается $K_в$) равна

$$K_в = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

(Напомним, что величины в квадратных скобках обозначают равновесную молярную концентрацию соответствующего иона или вещества.)

Таким образом, в чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

При введении в воду кислоты концентрация ионов водорода $[H^+]$ увеличивается и соответственно уменьшается концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$. Ведь согласно закону действующих масс произведение $[H^+][OH^-]$ есть величина постоянная — константа $K_в$. Например, в 0,1 *M* растворе[1] HCl, которая является сильным электролитом и потому диссоциирует необратимо:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$[H^+] = [HCl] = 10^{-1} \text{ моль/л}$$
$$[OH^-] = K_в/[H^+] = 10^{-14}/10^{-1} = 10^{-13} \text{ моль/л}$$

[1] Напомним, что запись «0,1 *M* раствор» обозначает молярную концентрацию раствора. В данном случае это децимолярный раствор, т. е. раствор, содержащий 0,1 моль вещества в 1 л.

В 0,01 *M* растворе NaOH (тоже сильный электролит)

$$[OH^-] = [NaOH] = 10^{-2} \text{ моль/л}$$
$$[H^+] = K_в/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Таким образом, зная концентрацию одного из ионов, можно вычислить концентрацию другого иона. Иными словами, для указания кислотности среды (концентрации кислоты или щелочи) необходимо и достаточно одного значения концентрации ($[H^+]$ или $[OH^-]$).

Для характеристики водных растворов электролитов условно принято использовать концентрацию ионов H^+. При этом для удобства величину этой концентрации выражают через так называемый **водородный показатель** — pH.

$$pH = -\lg [H^+]$$

Для приведенных выше растворов кислоты и щелочи:
в 0,1 *M* кислоте $pH = -\lg 10^{-1} = 1$,
в 0,01 *M* растворе щелочи $pH = -\lg 10^{-12} = 12$.

В чистой воде, очевидно, pH = 7. Если pH < 7, то раствор кислый; если pH > 7, то раствор щелочной.

В таблице 24.3 приведены значения pH известных жидкостей, представляющих собой водные растворы.

Таблица 24.3

pH некоторых жидкостей

Раствор	pH	Раствор	pH
Соляная кислота		Томатный сок	4,1
		Черный кофе	5,0
промышленная концентрированная (37%-ная)	−1,1	Моча	6,0
разбавленная (1:10)	0,0	Вода	7,0

[1] Десятичный логарифм, как известно, — это показатель степени при 10, соответствующий данному числу. Например, $100 = 10^2$; десятичный логарифм lg100 = 2. Для числа $273 = 10^{2,44}$, lg 273 = 2,44.

Раствор	pH	Раствор	pH
Желудочный сок	1,4	Слезы	7,0
Лимонный сок	2,1	Кровь	7,4
Столовый уксус 6%-ный 9%-ный	 2,4 2,3	Кишечный сок	8,3
		Раствор пищевой соды $NaHCO_3$ (1%-ный)	8,5
Яблочный сок «Антоновка» «Коричное»	 2,5 3,7	Раствор соды Na_2CO_3 (1%-ный)	11,6
		Нашатырный спирт	11,9
Сок щавеля	3,7	Известковая вода	12,9
Насыщенный раствор оксида углерода (IV) при давлении 1 атм («углекислота»)	3,7	Раствор гидроксида натрия разбавленный (4%-ный) насыщенный (53%-ный)	 14,0 15,0

?

1*. Сформулируйте закон действующих масс в применении к скорости химической реакции и к химическому равновесию.

2*. Чему равен pH 0,5 *M* раствора серной кислоты?

3*. Чему равен pH 0,005 *M* раствора гидроксида кальция?

4*. Для раствора гидроксида кальция какой концентрации приведен pH в таблице 24.3?

5*. Чему равен pH 0,01 *M* раствора соляной кислоты?

6*. Больше, меньше или равен 7 pH водных растворов следующих веществ:

$NaCl$, H_2SO_4, KOH, Na_2CO_3, $FeCl_3$, $CuSO_4$?

7*. Расположите перечисленные ниже вещества по увеличению pH их водных растворов с одинаковой молярной концентрацией:

соляная кислота, сульфат натрия, угольная кислота, уксусная кислота, гидроксид кальция, гидроксид магния.

8*. Почему pH дождевой воды всегда меньше 7? Какая кислота всегда присутствует в воздухе?

9*. Дождь считается кислым, если его pH < 5. Какой концентрации соляной кислоты соответствует этот «дождь»?

§ 24.5. Пероксиды

При взаимодействии самых активных металлов, каковыми являются щелочные и щелочноземельные металлы, с кислородом образуются, как правило, не оксиды, а п е р о к с и д ы, например:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Пероксид натрия

Пероксид натрия — ионное соединение, состоящее из ионов натрия Na^+ и пероксид-ионов O_2^{2-}.

▲ На рисунке 24.5 приведены энергетические диаграммы молекулы O_2 и иона O_2^{2-}. Отличие состоит в том, что в пероксид-ионе на два электрона больше, чем в молекуле кислорода. Эти электроны добавляются на антисвязывающие МО, и поэтому в пероксид-ионе химическая связь должна быть слабее. Следовательно, пероксиды должны быть более сильными окислителями, чем свободный кислород, что и наблюдается на практике.

При действии кислот на пероксиды образуется пероксид водорода H_2O_2 (старое, но до сих пор широко употребляемое на практике название — перекись водорода), например:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4\downarrow$$

Пероксид водорода является сильным окислителем. Именно на этом свойстве основано его применение в качестве окислителя ракетного топлива, для отбеливания растительных тканей, обеззараживания ран. Именно H_2O_2 вырабатывается лимфоцитами и некоторыми другими клетками крови в качестве главного оружия для разрушения, следовательно, обезвреживания токсинов и болезнетворных бактерий.

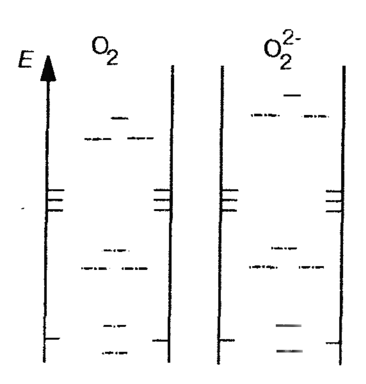


Рис. 24.5. *Энергетические диаграммы молекулы* O_2 *и иона* O_2^{2-}

Легко показать на опыте, что окислительная активность пероксида водорода выше, чем кислорода. Приготовим водный раствор иодида калия, прибавим к нему крахмал и пропустим через раствор в течение некоторого времени поток воздуха. Никаких изменений мы не увидим. Но если прибавить к этому раствору несколько капель раствора пероксида водорода, то появится синее окрашивание, вызванное выделением иода в результате реакции:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH$$

$$2I^- - 2e^- = I_2$$

$$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$$

$$2I^- + H_2O_2 = I_2 + 2OH^-$$

Интересно применение пероксида водорода для восстановления цвета свинцовых белил на потемневших от времени старых картинах. В состав таких белил входит гидроксид свинца (II) (в настоящее время из-за сильной ядовитости применение свинцовых белил запрещено). В случае появления в воздухе сероводорода идет реакция

$$Pb(OH)_2 + H_2S = \underset{\text{Черный}}{PbS\downarrow} + 2H_2O$$

При обработке пероксидом водорода черный сульфид свинца окисляется до белого сульфата:

$$PbS + 4H_2O_2 = \underset{\text{Белый}}{PbSO_4\downarrow} + 4H_2O$$

При взаимодействии с очень сильными окислителями пероксид водорода проявляет свойства восстановителя, например:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow$$

Находит практическое применение реакция пероксидов с углекислым газом:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Очевидна целесообразность использования подобного рода реакций в изолированных помещениях (космический корабль, батискаф, подводная лодка, скафандр и т. п.).



1*. Напишите уравнения реакций оксида и пероксида бария с серной кислотой. Отметьте сходство и различие. Почему для получения пероксида водорода в лаборатории используется пероксид бария, а не натрия?

2*. Какой цвет имеют свинцовые белила? Почему они со временем темнеют?

3*. Составьте электронно-ионные уравнения для реакции пероксида водорода с перманганатом калия, приведенной в данном параграфе.

4. Как в медицине используется высокая окислительная способность пероксида водорода?

5*. **ММА95.** С каким из перечисленных ниже веществ будет реагировать пероксид водорода в подкисленном водном растворе: иодид калия, фтороводород, ацетат бария, дигидрофосфат натрия? Напишите уравнение реакции.

6*. **ММА95.** Выберите кислоту и металл, с помощью которых, используя также воду, можно получить пероксид водорода.

§ 24.6. Термохимия



Мы уже отмечали, что одним из практических применений реакций с участием кислорода (по-видимому, первым в истории человеческой цивилизации) было получение теплоты. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется т е р м о х и м и е й, знакомство с которой мы начали в § 4.8 (*загляните в него, вам будет легче воспринимать дальнейший текст*).

Тепловой эффект реакции зависит от того, в каких условиях она проходит, в частности при каком давлении. Поэтому если одна и та же реакция осуществляется при разных давлениях, то измеренные тепловые эффекты будут различны. Практически всегда в естественных природных условиях в открытых системах давление остается постоянным, равным атмосферному. Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении, получил особое название — э н т а л ь п и я   р е а к ц и и.

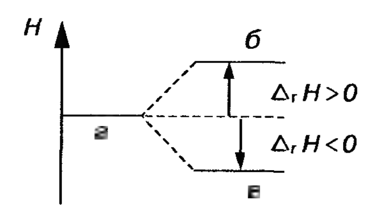


Рис. 24.6. *Энтальпия реагентов (а) и продуктов эндотермической (б) и экзотермической (в) реакций*

Буквальный смысл слова «энтальпия» (обозначается бук-вой H) — теплосодержание. Энтальпия вещества — одна из энергетических характеристик, связанная с его внутренней энергией[1]. В результате реакции образуются новые вещества с другими энтальпиями. Если теплота выделяется (в экзотермической реакции), то энтальпия (теплосодержание) системы уменьшается. Наоборот, при поглощении теплоты (в эндотермической реакции) энтальпия возрастает (рис. 24.6). Поэтому очевидно, что

в экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$,

в эндотермической реакции $\Delta_r H > 0$.

Здесь (и в большинстве других физических и химических формул) символ Δ (прописная греческая буква «дельта»; строчная — δ) означает «изменение»; индекс r показывает, что это изменение относится к реакции (от англ. *reaction*).

Энтальпии очень многих реакций измерены экспериментально, часто с использованием калориметров (если вы не знаете, что это такое, загляните в учебник физики). Однако это осуществлено далеко не для всех реакций. Во-первых, их слишком много, возможно, практически бесконечное число. Во-вторых, отнюдь не все реакции можно провести в калориметре, например, нельзя осуществить реакцию, происходящую в зеленых растениях

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$$

Многие реакции идут с образованием смеси веществ, так что измеренный тепловой эффект относится не к одной реакции, а ко всем одновременно происходящим процессам.

---

[1] Из курса физики вам должна быть известна характеристика вещества — внутренняя энергия, обозначаемая буквой U. Внутренняя энергия складывается из энергий образующих вещество составных частей, в том числе молекул, атомов, электронов, ядер, внутриядерных частиц и т. д. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения указанных частиц и потенциальной энергии их взаимодействия между собой, а также собственную энергию, отвечающую массе покоя частиц $E = mc^2$. Энтальпия связана с внутренней энергией уравнением $H = U + pV$, где p — внешнее давление и V — объем тела.

▲ Тогда откуда же известна, например, энтальпия реакции синтеза глюкозы ($\Delta_r H = 2815{,}8$ кДж), уравнение которой мы только что привели? Она вычислена на основании справочных данных по так называемым энтальпиям образования веществ (см. табл. 24.4; индекс f — от англ. *formation* — образование).

▲ ре
16
ст

▲ За стандартное состояние вещества (как простого, так и сложного) принимают обычно его наиболее устойчивую форму при выбранной температуре. Так, например, стандартным состоянием воды при температуре ниже 0 °С является лед, в интервале 0—100 °С — жидкая вода, выше 100 °С — пар; при комнатной температуре стандартным состоянием углерода является графит, а водорода — газообразный водород.

▲ Покажем, как по энтальпиям образования участников реакции вычислить энтальпию реакции. Сделаем это на примере реакции получения водяного газа, проводимой при высокой температуре:

$$C + H_2O_г = CO + H_2$$

▲ Руководствуясь графическим представлением изменения энтальпии системы в результате реакции, показанном на рисунке 24.6, построим энтальпийную диаграмму этой реакции (рис. 24.7).

▲ На вертикальной оси H диаграммы будем откладывать значение энтальпии системы. На рисунке 24.7, а отмечена энтальпия простых веществ, соответствующих химическим элементам, входящих в состав реагентов (C и H_2O), причем простые вещества берутся в отношениях, отвечающих уравнению реакции. На рисунке 24.7, *б*, помимо энтальпии простых веществ, указана энтальпия реагентов (C и H_2O). Она, очевидно, меньше энтальпии простых веществ на энтальпию реакции

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = H_2O_г + 241{,}8 \text{ кДж}$$

▲ Энтальпия данной реакции — это энтальпия образования газообразной воды, т. е. справочная величина, которую мы берем из таблицы 24.4.

7. Пользуясь данными таблицы 24.4, составьте уравнение реакции, энтальпию которой вы можете рассчитать. Вычислите ее.

8*. ГАНГ. Тепловой эффект горения метана равен +892 кДж. Какой объем кислорода в литрах (н. у.) затратился на сгорание метана, если при этом выделилось 1991 кДж теплоты?

§ 24.7. Скорость химической реакции. 1

→

В § 4.9 мы определили скорость химической реакции как изменение количества вещества, реагирующего в единицу времени, что математически может быть выражено так:

$$r = \frac{\Delta\nu}{\Delta\tau},$$

где r[1] — скорость реакции, моль/с; ν[2] — количество вещества, моль; τ[3] — время, с.

Такое определение скорости не позволяет сравнивать скорости реакций, протекающих при различных условиях, так как они оказываются зависимыми не только от условий реакций, но и от количеств реагентов. Ведь очевидно, что чем больше мы взяли реагента, тем большее его количество реагирует в единицу времени. Поэтому в научной практике чаще используется другое определение (для гомогенных реакций[4]):

[1] Первая буква английского слова *rate* — скорость.

[2] Греческая буква «ню».

[3] Греческая буква «тау».

[4] Напомним, что гомогенной называется система, в которой отсутствуют поверхности раздела между ее компонентами. Примером гомогенной системы может служить раствор. В гетерогенной системе компоненты отделены друг от друга границами. В этом случае химическая реакция идет именно на границе между компонентами. Типичный пример — горение твердого или жидкого, но не газообразного вещества.

Учитывая, что количество вещества в единице объема — это молярная концентрация C, можем записать:

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta\nu}{\Delta\tau} = \frac{\Delta C}{\Delta\tau}$$

Иными словами, скорость реакции — это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. А какого именно? Ведь в реакционной системе всегда присутствует несколько веществ.

Напишем уравнение реакции между водородом и азотом, протекающей в газовой фазе:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Видим, что с 1 моль реагирующего азота в реакцию вступает 3 моль водорода и при этом образуется 2 моль аммиака. Поэтому

$$r(N_2) = \frac{1}{3}r(H_2) = \frac{1}{2}r(NH_3)$$

Таким образом, зная скорость реакции по одному из участников реакции (только надо указывать, по какому она определена), можно вычислить скорость реакции по любому другому участнику на основании стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Рассмотрим теперь факторы, определяющие скорость реакции.

Прежде всего, это природа реагирующих веществ. Очевидно, что чем прочнее химические связи в веществе, тем труднее оно вступает в реакции. Ведь всякая реакция заключается в перераспределении химических связей между атомами (в результате чего и образуются новые вещества).

На рисунке 24.8 показаны абстрактные схемы изменения энергии E реакционной системы — переход из начального состояния *1* через промежуточное *2* и конечное состояние *3* — случаи *а* и *б*. Вы видите, что промежуточное

Таблица 24.4

Энтальпии образования некоторых веществ при 298 К

Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль
$C_6H_{12}O_6$	−1260	$H_2O_ж$	−285,8
CH_4	−74,85	$H_2O_к$	−291,8
CO	−110,5	NH_3	−46,2
CO_2	−393,5	NO	+90,25
Fe_2O_3	−822,2	SO_2	−296,9
FeO	−264,8	$SO_{3,ж}$	−439,0
$H_2O_г$	−241,8		

На рисунке 24.7, в добавлена энтальпия веществ — продуктов реакции, которая отличается от энтальпии простых веществ на энтальпию образования CO

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 110,5 \text{ кДж}$$

Она также является справочной величиной.

Теперь видно, что рассматриваемая реакция эндотермическая (энтальпия продуктов больше, чем энтальпия реагентов), а искомая энтальпия реакции $\Delta_r H$ получится, если от энтальпии образования продуктов реакции отнять энтальпию образования реагентов:

$$\Delta_r H = \Delta_f H(CO) - \Delta_f H(H_2O_г) = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж}$$

Этот вывод можно сформулировать таким образом:

В математической записи это выглядит так:

$$\Delta_r H = \sum_j n_j \Delta_f H_j - \sum_i n_i \Delta_f H_i,$$

где индексы i и j относятся к реагентам и продуктам реакции соответственно, прописная греческая буква сигма $\sum$ обозначает суммирование записанных после нее величин.

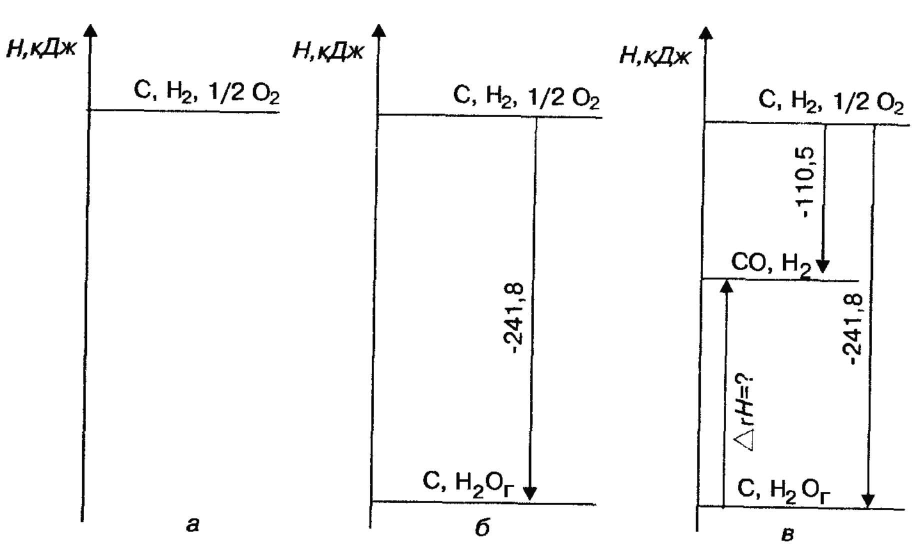


Рис. 24.7. *Построение энтальпийной диаграммы для реакции* $C + H_2O = CO + H_2$

▲ Энтальпии образования C, O_2, H_2, как вы видите, мы не принимали во внимание, потому что они равны нулю по определению. (Повторим его. Энтальпия образования вещества — это энтальпия реакции его образования из п р о с т ы х веществ. Какова же энтальпия образования простого вещества?)



1*. Почему любая химическая реакция сопровождается изменением энтальпии?

2. Больше или меньше нуля тепловой эффект Q экзотермической реакции?

3*. Если считать, что в настоящее время известно (описано в химической литературе) ~10 млн веществ, то сколько химических реакций может быть между ними?

4. Приведите пример реакции, которую нельзя провести в калориметре.

5*. Чему равна энтальпия образования H_2? Какого-либо другого простого вещества?

6*. Пользуясь данными таблицы 24.4, вычислите энтальпии следующих реакций (не забудьте о коэффициентах):

а) $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O_г$ б) $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$

Укажите, экзо- или эндотермическими они являются.

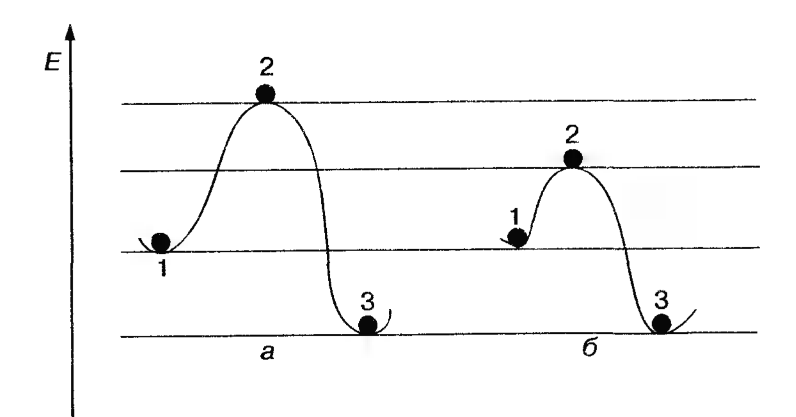


Рис. 24.8. *Изменение энергии системы в ходе экзотермической реакции*

состояние обладает повышенной энергией. Можно сказать, что в этом состоянии старые связи уже разорвались, а новые еще не образовались. Чтобы реакция осуществилась, суммарная энергия реагирующих частиц должна быть больше, чем энергия промежуточного состояния, как говорят, частицы должны преодолеть энергетический барьер. Высота этого барьера (энергия промежуточного состояния) называется энергией активации. Только так называемые активные молекулы, т. е. молекулы, обладающие достаточно большой энергией, могут преодолеть этот барьер.

На рисунке 24.9 слева показано распределение молекул по энергии при трех температурах. Видно, что чем выше температура, тем больше молекул, которые способны перейти активационный барьер. С данной энергией активации (высотой барьера) при 500 °С реакция, очевидно, не идет, поскольку практически нет активных молекул.

Скорость реакции определяется скоростью перехода системы через энергетический барьер. Под скоростью перехода здесь мы понимаем просто число молекул, переходящих из состояния *1* в состояние *3* в единицу времени (см. рис. 24.8). Очевидно, что там, где барьер ниже, число молекул, преодолевших его, будет больше. Скорость реакции в случае *б* больше, чем в случае *а*.

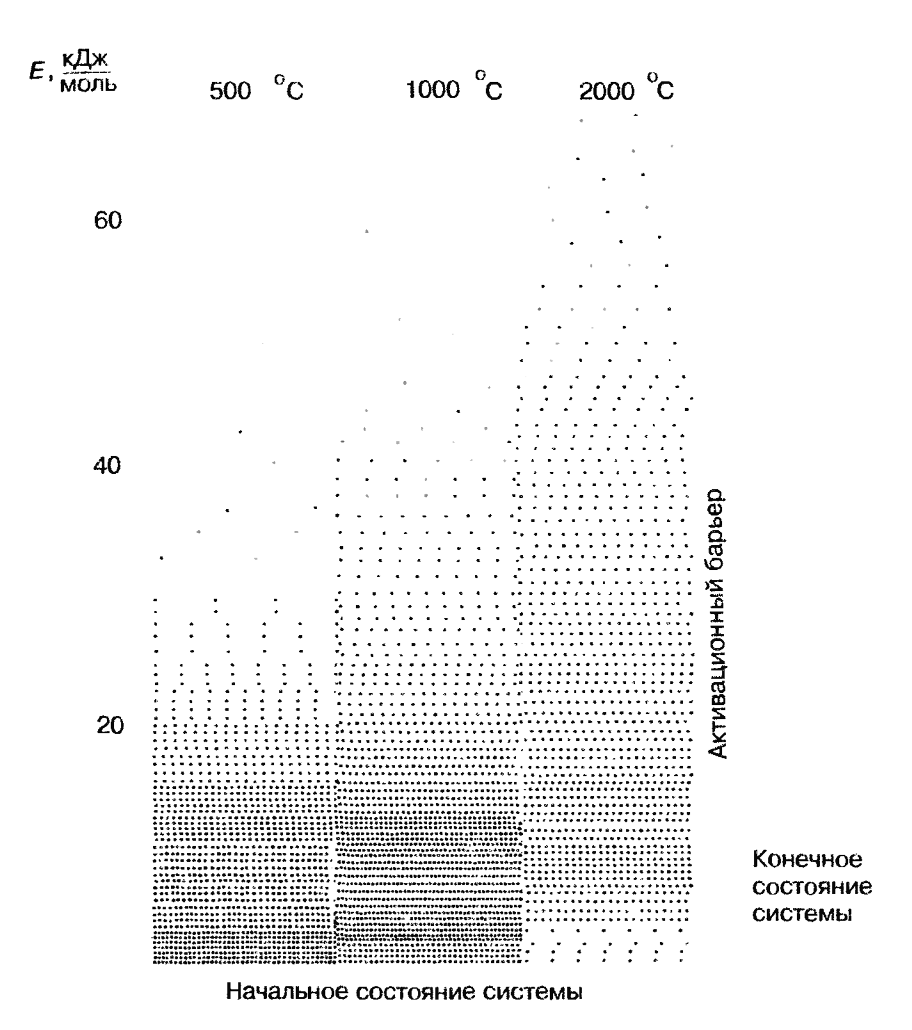


Рис. 24.9. *Схема распределения молекул газа по энергии при различных температурах*

Зависимость скорости реакции от температуры очень сильная. Для реакций, происходящих при температурах, близких к комнатным, выполняется правило Вант-Гоффа[1]:

[1] Я. Вант-Гофф (1852—1911) — голландский физикохимик, первый лауреат Нобелевской премии по химии.

4 Зак. № 433 Гузей

Математически это можно записать так:

$$r_{T_2} = r_{T_1}\gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

Здесь r_{T_2} и r_{T_1} — скорости реакции соответственно при температурах T_2 и T_1; γ — коэффициент Вант-Гоффа (или температурный коэффициент скорости реакции).

Например, для реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

энергия активации равна 55 кДж/моль и коэффициент Вант-Гоффа при комнатной температуре $\gamma = 2{,}0$. Это значит, что при повышении температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2 раза; при повышении температуры на 20 °С — в $2^2 = 4$ раза; на 100° С — в $2^{100/10} = 2^{10} = 1024$ раза.

?

1*. Что такое уравнение химической реакции?

2. При комнатной температуре и концентрациях всех реагентов $C = 1$ моль/л скорость реакции

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 = 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

$r(Fe^{2+}) = 60$ моль/(л · с). Вычислите $r(H_2O_2)$ и $r(Fe^{3+})$.

3Т*. Энергетические схемы реакций *а* и *б*, показанные на рисунке 24.8, относятся соответственно к реакциям

А) эндотермическим В) экзо- и эндотермическим
Б) экзотермическим Г) эндо- и экзотермическим

4Т*. Тепловой эффект реакций, представленных на рисунке 24.8,

А) $а > б$ В) $а = б$
Б) $а < б$ Г) ничего нельзя сказать

5. Энергетическая схема эндо- или экзотермической реакции изображена на рисунке 24.9?

6*. Какова энергия активации прямой реакции, энергетическая диаграмма которой изображена на рисунке 24.9?

7*. Какова энергия активации обратной реакции, энергетическая диаграмма которой изображена на рисунке 24.9?

8*. Для какой реакции энергия активации больше:

$$4P_{белый} + 5O_2 = 2P_2O_5$$

или

$$4P_{красный} + 5O_2 = 2P_2O_5?$$

9. Составьте задание, аналогичное предыдущему.

10*. Допишите уравнения указанных ниже реакций и классифицируйте их на реакции с малой и относительно большой энергией активации:

$$H_2 + O_2 \rightarrow; \quad Ba^{2+} \cdot aq^1 + SO_4^{2-} \cdot aq \rightarrow;$$
$$Fe + O_2 \rightarrow; \quad Na_2CO_3 + HCl \rightarrow$$

11. Составьте задание, аналогичное предыдущему.

12. Возможна ли реакция

$$CH_4 + O_2 \rightarrow ?$$

Если нет, то зажгите газовую горелку и посмотрите. Если да, то почему возможно существование метано-воздушных смесей?

13. Составьте задание, аналогичное предыдущему.

14*. Смесь фосфора с бертолетовой солью $KClO_3$ может сохраняться неограниченно долго. Но если по такой смеси ударить молотком, то она взрывается. (Вместо названной смеси можно использовать спичечную головку, только ударить придется посильнее, лучше на чем-то вроде наковальни.) В чем состоит роль молотка (или удара молотком)?

15*. Во сколько раз возрастает скорость реакции окисления оксида азота (II) кислородом при повышении температуры на 30°?

16. Коэффициент Вант-Гоффа для реакции гидролиза сахарозы

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

приблизительно равен 4 (точно 4,2). Во сколько раз возрастает скорость этой реакции при повышении температуры на 10 °С? 20 °С?

17*. Во сколько раз увеличится скорость гидролиза сахарозы в организме заболевшего человека, если у больного температура 42 °С?

18*. ММА95. При снижении температуры реакционной смеси с 50 до 30 °С скорость некоторой реакции уменьшается в 7,3 раза. Как изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 20 до 60 °С?

19*. МГАТХТ96. При охлаждении реакционной смеси со 170 до 150 °С скорость реакции уменьшилась в 250 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции.

[1] Обозначение *aq* — первые буквы латинского слова *aqua* (аква) — вода. Они указывают, что данное вещество или ион находится в водном растворе в виде гидрата.

§ 24.8. Скорость химической реакции. 2

→

Энергия активации реакции, следовательно, ее скорость, определяются природой веществ. Если в реакции принимает участие еще какое-либо вещество в качестве промежуточного реагента, то энергия активации изменяется. Роль к а т а л и з а т о р а как раз и состоит в образовании промежуточных соединений с меньшей затратой энергии, чем без них.

На рисунке 24.10 показаны «пути» реакции гидрирования этилена без катализатора и в присутствии разных катализаторов, на поверхности которых проводится реакция. Доля активных молекул в этой реакционной системе при комнатной температуре составляет без катализатора $3 \cdot 10^{-32}$, на платине как на катализаторе $1 \cdot 10^{-7}$ и на меди $4 \cdot 10^{-2}$. Теперь вы представляете, как сильно ускоряется реакция в присутствии катализатора.

Скорость реакции зависит от числа «активных» столкновений реагирующих частиц. Это число определяется не только долей активных молекул, но и общим их числом в единице объема, т. е. молярной концентрацией. В соответствии с законами теории вероятностей число столкновений молекул, движущихся случайным образом, хаотично, прямо пропорционально их концентрациям:

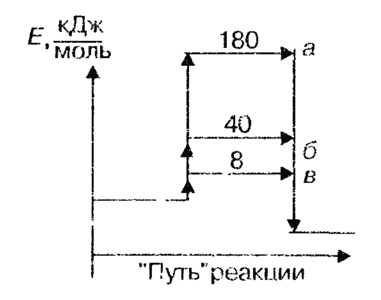


Рис. 24.10. *Влияние катализатора на энергию активации реакции гидрирования этилена: а — без катализатора; б — с платиновым катализатором; в — с медным катализатором*

для реакции	A → X	$r = kC_A$
для реакции	A + B → X	$r = kC_AC_B$
для реакции	A + A →	$r = kC_AC_A = kC_A^2$
для реакции	A + 2B → X	$r = kC_AC_B^2$ и т. д.

В этих уравнениях k — коэффициент пропорциональности, который называется к о н с т а н т о й с к о р о с т и р е а к ц и и. Он численно равен скорости реакции, как это видно из приведенных уравнений, если произведение концентраций реагентов равно 1. Записанные уравнения для скоростей реакций выражают з а к о н д е й с т в у ю щ и х м а с с[1].

▲ Если уравнение реакции относится к элементарной реакции, т. е. реакции, протекающей в одну стадию, то показатели степени при концентрациях реагентов равны стехиометрическим коэффициентам. Это довольно редкий случай, так как большинство реакций протекает через несколько стадий с образованием промежуточных соединений. Поэтому, как правило, показатели степени не равны стехиометрическим коэффициентам.



1. Что такое катализатор? Катализ?

2. Приведите хотя бы один, а лучше три примера каталитических реакций.

3*. Сколько активных молекул, т. е. обладающих энергией, большей, чем энергия активации, имеется в 1 л газовой смеси этилена с водородом при комнатной температуре? Происходит ли реакция при этой температуре?

4Т*. С наибольшей скоростью при комнатной температуре протекает реакция между

А) $NaOH_{р-р}$ и $H_2SO_{4,р-р}$
Б) $CaCO_3$ и $H_2SO_{4,р-р}$
В) MgO и $H_2SO_{4,р-р}$
Г) Zn и $H_2SO_{4,р-р}$

5Т*. С наибольшей скоростью при комнатной температуре протекает реакция между

А) Mg и H_2SO_4, 5%-ный р-р
Б) Mg и H_2SO_4, 10%-ный р-р
В) Mg и H_2SO_4, 20%-ный р-р
Г) NaOH, 5%-ный р-р и $MgSO_4$, 5%-ный р-р

[1] Может возникнуть вопрос, при чем здесь массы, если в уравнениях даны концентрации. В конце XIX в., когда был установлен этот закон, термин «концентрация» еще не был введен и химики пользовались вместо него термином «действующие массы».

6Т*. С наименьшей скоростью при комнатной температуре протекает реакция между

А) Mg и H_2SO_4, 5%-ный р-р

Б) Mg и H_2SO_4, 10%-ный р-р

В) Mg и H_2SO_4, 20%-ный р-р

Г) NaOH, 5%-ный р-р и $MgSO_4$, 5%-ный р-р

7*. Скорость реакции

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 = 2Fe^{3+} + 2OH$$

описывается уравнением

$$r = kC(Fe^{2+})C(H_2O_2)$$

В одну или несколько стадий протекает эта реакция? Ответ мотивируйте.

8*. Вычислите скорость реакции из предыдущего задания для концентраций реагентов $C(Fe^{2+}) = 0{,}1$ моль/л и $C(H_2O_2) = 0{,}2$ моль/л, если константа скорости $k = 60$ л · с/моль.

9*. Скорость реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

описывается уравнением

$$r = kC^2(NO)C(O_2)$$

Как изменится скорость этой реакции при увеличении концентрации оксида азота (II) в три раза?

10*. Как изменится скорость реакции из предыдущего задания при повышении давления в два раза?

§ 24.9. Химическое равновесие

→

В § 19.2 на примере реакции

$$2SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2SO_3 + 197 \text{ кДж}$$

было показано, как различные воздействия смещают химическое равновесие. Здесь обсудим причины этого смещения. Напомним (см. § 17.3), что количественно состояние

химического равновесия описывается законом действующих масс[1], который состоит в том, что:

пр[illegible]
шен[illegible]
(в [illegible]
изм[illegible]
сте[illegible]
ян[illegible]
в [illegible]

Эта постоянная величина, как вы уже знаете, называется константой равновесия. Для вышеприведенной реакции она выражается так:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

где формулы в квадратных скобках обозначают молярную концентрацию указанных веществ.

При добавлении в реакционную смесь, например кислорода, т. е. если возрастает концентрация этого реагента, знаменатель в выражении для K увеличивается, но так как K — константа, то для выполнения этого условия должен увеличиться и числитель. Таким образом, в реакционной смеси возрастает количество продукта реакции. В этом случае говорят о смещении химического равновесия вправо, в сторону продукта.

Итак, при изменении концентрации одного из участников реакции равновесие смещается, что обусловлено законом действующих масс.

По той же причине смещается равновесие реакции при изменении давления. Снова обратимся к реакции окисления

---

[1] В предыдущем параграфе тоже говорилось о законе действующих масс, но применительно к уравнению скорости реакции. Он связывал скорость реакции и концентрации реагентов. Исторически сложилось так, что и закон, связывающий концентрации веществ в равновесной системе, имеет то же название. Это, в общем-то, разные, хотя и родственные законы.

сернистого газа. Предположим, что давление повысится, например, в два раза. При этом объем газовой смеси соответственно уменьшится в два раза. Это значит, что концентрации всех газообразных веществ возрастут в два раза. В этом случае числитель выражения для K увеличится в два раза, а знаменатель в восемь раз, т. е. равенство нарушится. Для его восстановления должны возрасти концентрация оксида серы (VI) и уменьшиться концентрации оксида серы (IV) и кислорода. Равновесие сместится вправо.

А как влияет давление на такую реакцию (равновесие между осадком и раствором электролита):

$$BaSO_{4,кр} \Leftrightarrow Ba^{2+}{}_{р\text{-}р} + SO^{2-}_{4,р\text{-}р}?$$

Изменение давления практически не сказывается на объеме твердых и жидких веществ, т. е. не изменяет их концентрацию. Следовательно, равновесие реакций, в которых газы не участвуют, практически не зависит от давления.

Поэтому равновесие реакции

$$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$$

при повышении давления смещается влево (концентрация С не меняется), а равновесие реакции

$$FeO + H_2 \Leftrightarrow Fe + H_2O_г$$

от давления не зависит, так как количества (в молях) газообразных веществ (H_2 и H_2O) одинаковы слева и справа.

Другой фактор, влияющий на химическое равновесие, — температура. При повышении температуры скорости всех реакций (как экзо-, так и эндотермических) увеличиваются. Причем чем больше энергия активации реакции, тем сильнее ее скорость зависит от температуры.

Обратимся к рисунку 24.8. Энергия активации реакции больше, чем реакции *б*. Следовательно, при одинаковом ...чении температуры ускорение первой реакции будет ... чем второй.

...тривая тот же рисунок, ответьте на вопрос: б... энергия активации прямой или обратной реакции... Видно, что энергия активации экзотер... щей... ...есса меньше, чем эндотермического. Это

значит, что при повышении температуры обратная реакция ускорится сильнее, чем прямая. Равновесие сместится в сторону эндотермического процесса, т. е. процесса, сопровождающегося поглощением энергии.

На течение химической реакции влияют вещества-катализаторы. Если считать, что на рисунке 24.8 изображены пути одной и той же реакции без катализатора (*а*) и в его присутствии (*б*), то видно, что катализатор понижает энергии активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину и поэтому равновесия не смещает[1].

Влияние воздействий на химическое равновесие (на самом деле на любое равновесие, в том числе механическое, биологическое и др.) суммируется принципом Ле Шателье[2] — Брауна[3]:

Так, при увеличении концентрации одного из реагентов (исходных веществ) возрастает содержание в системе продуктов реакции; при увеличении концентрации одного из продуктов увеличивается количество исходных веществ; при повышении давления происходит процесс, сопровождающийся уменьшением объема; при повышении температуры происходит процесс, сопровождающийся поглощением теплоты (возрастанием внутренней энергии системы). Возникающее в системе «противодействие» обусловлено

[1] Вывод не совсем очевиден, если не знать, что энергия активации входит в показатель степени в функции зависимости скорости реакции от температуры. В этом случае при изменении величины показателя степени на некоторую величину значение функции изменится в некоторое число раз. Например, пусть $y_1 = 10^5$ и $y_1 = 10^{10}$. При одинаковом уменьшении показателей степени, скажем на 2, обе функции уменьшатся в одинаковое число раз (в 100 раз).

[2] Ле Шателье (1850—1936) — французский физикохимик.

[3] К. Браун (1850—1918) — немецкий физик.

изменением концентраций реагентов или продуктов: при накоплении тех или других соответственно ускоряется тот или иной процесс.



1*. Напишите выражение констант равновесия (закон действующих масс) для реакций:

1) $2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2$
2) $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$
3) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \Leftrightarrow CH_3{-}CH_3$
4) $H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$
5) $H_2SO_3 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$
6) $FeO + H_2 \Leftrightarrow Fe + H_2O_г$
7) $CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$
8) $AgCl_{кр} \Leftrightarrow Ag^+_{р\text{-}р} + Cl^-_{р\text{-}р}$

2*. Для проведения каких из реакций, указанных в предыдущем задании, требуется повышенная температура?

3*. Почему в математическом выражении для константы химического равновесия и для скорости химической реакции фигурируют концентрации, а в законе говорится о «действующих массах»?

4. При некоторой температуре (около 2000 °С) в системе

$$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2H_2O_г$$

установилось химическое равновесие. В какую сторону оно сместится при добавлении в нее водяного пара? Что значит «сместится»? Концентрации каких веществ и как изменятся?

5. Диссоциация воды — процесс эндотермический:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- - 56{,}9 \text{ кДж}$$

Как изменяется степень диссоциации воды с повышением температуры?

6*. Влево или вправо сместится при повышении температуры равновесие реакции, энергетическая диаграмма которой приведена на рисунке 24.9? Как при этом изменятся скорости прямой и обратной реакций?

7*. МГАТХТ96. Для каких из приведенных реакций изменение давления не будет оказывать влияния на положение равновесия?

1) $2NaHCO_{3,т} \Leftrightarrow Na_2CO_{3,т} + CO_{2,г} + H_2O_г$
2) $2NO_г + O_{2,г} \Leftrightarrow 2NO_{2,г}$
3) $2NO_{2,г} \Leftrightarrow N_2O_{4,г}$
4) $C_т + CO_{2,г} \Leftrightarrow 2CO_г$
5) $N_{2,г} + 3H_{2,г} \Leftrightarrow 2NH_{3,г}$
6) $N_{2,г} + O_{2,г} \Leftrightarrow 2NO_г$

8*. МГАТХТ91. Для каких реакций повышение давления смещает равновесие в том же направлении, что и понижение температуры?

1) $CO_г + H_2O_ж$[1] $\Leftrightarrow CO_{2,г} + H_{2,г} + Q$
2) $2SO_{2,г} + O_{2,г} \Leftrightarrow 2SO_{3,г} + Q$
3) $2NO_{2,г} \Leftrightarrow 2NO_г + O_{2,г} - Q$
4) $C_т + CO_{2,г} \Leftrightarrow 2CO_г - Q$
5) $H_{2,г} + Cl_{2,г} \Leftrightarrow 2HCl_г + Q$
6) $PCl_{3,г} + Cl_{2,г} \Leftrightarrow PCl_{5,г} + Q$

9. В § 21.7 приведено уравнение синтеза аммиака. В чем неточность этого уравнения?

§ 24.10. Соединения серы (II)



Как и другие химические элементы, имеющие на внешнем электронном уровне более трех электронов, сера проявляет переменную валентность.

В соединениях с менее электроотрицательными элементами[2] сера обнаруживает отрицательную валентность.

Важнейшим соединением серы с отрицательной валентностью является сероводород H_2S. Он может быть получен непосредственным взаимодействием простых веществ, как показано на рисунке 24.11:

$$S + H_2 = H_2S$$

При обычных условиях это газ с очень неприятным запахом. Именно его мы ощущаем, когда вблизи находится разлагающееся органическое белоксодержащее вещество; многим запах сероводорода знаком по запаху тухлых яиц.

Сероводород очень ядовит. Поэтому нельзя находиться в помещениях, где ощущается его запах.

Он растворим в воде (~ 300 мл в 100 г воды при обычных условиях). Его водный раствор — с е р о в о д о р о д н а я

[1] Авторы задания явно ошиблись, указывая для воды жидкое состояние в условиях данной реакции, которая, очевидно, проводится при температурах значительно выше 100 °С.

[2] Посмотрите в таблицу Д. И. Менделеева, а также в таблицу относительных электроотрицательностей в § 23.2 — менее электроотрицательными, чем сера, являются все химические элементы, кроме N, O, F, Cl и Br.

вода — представляет собой раствор очень слабой двухосновной кислоты (слабее даже угольной):

$$H_2S \Leftrightarrow HS^- + H^+ \qquad K_I = 6 \cdot 10^{-8}$$
$$HS^- \Leftrightarrow S^{2-} + H^+ \qquad K_{II} = 10^{-14}$$

В лаборатории сероводород получают по реакции сульфида железа с соляной или серной кислотой:

$$FeS + 2H^+ = H_2S\uparrow + Fe^{2+}$$

Соли сероводородной кислоты — сульфиды в большинстве своем нерастворимы в воде. В частности, реактивом на сульфид-ион могут служить соли меди (II) или свинца (II). В опыте, показанном на рисунке 24.11, для обнаружения сероводорода использована реакция

$$CuSO_4 + H_2S = \underset{\text{Черный}}{CuS\downarrow} + H_2SO_4$$

Растворяются в воде лишь соли щелочных и щелочноземельных металлов. Так как это соли слабой кислоты, они подвергаются гидролизу, при этом в реакцию с водой вступает, естественно, анион:

$$S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$$
$$HS^- + H_2O = H_2S\uparrow + OH^-$$

Обратите внимание, что мы написали уравнения необратимого гидролиза. Действительно, так как сероводородная

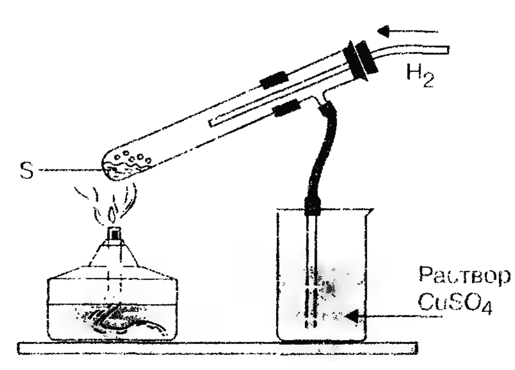


Рис. 24.11. *Получение сероводорода и его обнаружение*

кислота очень слабая, водные растворы ее солей хотя и медленно, но необратимо разлагаются[1].

Поскольку в сероводороде и сульфидах сера находится в состоянии низшей валентности, то они проявляют восстановительные свойства. При взаимодействии с окислителями валентность серы повышается. Так, сероводород горит на воздухе:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Кислородом воздуха окисляются, хотя и сравнительно медленно, сульфиды в водных растворах:

$$2Na_2S + O_2 + 2H_2O = 2S\downarrow + 4NaOH$$

В сульфидах атомы серы могут соединяться между собой, образуя полисульфиды — аналог пероксидов. Так, известны сероводороды[2] с числом атомов серы до 7 (H_2S_7). Одним из полисульфидов является пирит FeS_2, обжигом которого получают в промышленности оксид серы (IV).

1*. Постройте энергетическую диаграмму (распределение электронов по атомным орбиталям) для атомов кислорода, серы и селена.

2Т. При движении в группе элементов сверху вниз (в ряду O → S → Se → Te → Po) радиус атомов

А) уменьшается В) изменяется периодически
Б) увеличивается Г) не изменяется

3Т. При движении в группе сверху вниз (в ряду O → S → Se → Te → Po) восстановительная способность элементов

А) уменьшается В) изменяется периодически
Б) увеличивается Г) не изменяется

4Т. При движении в группе сверху вниз (в ряду O → S → → Se → Te → Po) окислительная способность элементов

А) уменьшается В) изменяется периодически
Б) увеличивается Г) не изменяется

5*. Напишите выражения для констант диссоциации сероводородной кислоты по первой и второй ступеням (см. § 17.3). По какой ступени и почему диссоциация происходит сильнее?

---

[1] Правда, процесс этот столь медленный, что можно записывать гидролиз сульфидов и как обратимые реакции.

[2] Они называются сульфанами.

6Т. При взаимодействии сероводородной кислоты с гидроксидом натрия образуется

А) Na_2S В) Na_2S и $NaHS$

Б) $NaHS$ Г) состав продукта зависит от относительных количеств реагентов

7. Чем пахнет водный раствор сульфида натрия? Почему?

8*. Почему водные растворы сульфидов, как правило, мутные?

9. Уравнение реакции горения сероводорода, отличное от приведенного в этом параграфе, записано в § 3.7. Найдите его. Какое из уравнений правильное? Или правильны оба?

10*. **ММА96.** К водному раствору, содержащему смесь хлороводорода и сероводорода, постепенно добавляют гидроксид натрия. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе? (Приведите пять возможных комбинаций.)

§ 24.11. Соединения серы (IV)



При горении серы, сероводорода, при обжиге сульфидов и полисульфидов, а также других серосодержащих соединений, в том числе входящих в состав нефти и угля, образуется оксид серы (IV) SO_2, называемый сернистым газом.

Это кислотный оксид. Ему соответствует сернистая кислота H_2SO_3. В водном растворе SO_2 имеют место равновесия

$$SO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \Leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$$

Анализируя эти равновесия, можно сделать следующие выводы.

1) Сернистая кислота (ее молекула) неустойчива, разлагается на оксид серы (IV) и воду. Поэтому в свободном виде она не существует. (Аналог — угольная кислота.)

2) Это слабая кислота, так как диссоциирует обратимо. Поэтому она должна вытесняться из своих солей сильными

кислотами. При этом будет выделяться сернистый газ, так как сама кислота неустойчива:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

3) Это двухосно́вная кислота. Она образует два ряда солей — сульфиты и гидросульфиты.

Четырехвалентное состояние серы — промежуточное, и соответствующие ее соединения могут быть как окислителями (сами при этом будут восстанавливаться), так и восстановителями.

Например, при взаимодействии водного раствора сернистого газа с сероводородом (который может быть только восстановителем) образуется сера:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

Составим электронно-ионное уравнение этой реакции:

$$\begin{array}{c|l} 1 & SO_2 + 4H^+ + 4e = S + 2H_2O \\ 2 & H_2S - 2e = S + 2H^+ \end{array}$$

$$SO_2 + 4H^+ + 2H_2S = 3S + 2H_2O + 4H^+$$

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

При хранении водного раствора сернистого газа на воздухе он окисляется, т. е. проявляет восстановительные свойства:

$$SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & SO_2 + 2H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+ \\ 1 & O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \end{array}$$

$$2SO_2 + 6H_2O + O_2 = 2SO_4^{2-} + 8H^+ + 4OH^-$$

$$2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2H_2SO_4$$



1. Нарисуйте схему электронного строения оксида серы (IV). Какую валентность проявляет сера в этом соединении? (При затруднении обратитесь к § 19.1.)

2. В § 3.7 (задание 6) приводится один из примеров применения сернистого газа. На каком свойстве SO_2 основано это применение?

3*. При взаимодействии с хлором могут образоваться соединения SCl_2 и SCl_4. Изобразите схемы их электронного строения. Какие валентности проявляет сера в этих соединениях?

4. В результате какой реакции из сульфита натрия может быть получен гидросульфит? Напишите уравнение этой реакции.

5. В результате какой реакции из гидросульфита натрия может быть получен сульфит? Напишите уравнение этой реакции.

6. В водный раствор сульфита натрия прибавили индикатор метиловый оранжевый. Какова окраска полученного раствора? Ответ мотивируйте и проиллюстрируйте уравнением соответствующей реакции.

7. При пропускании сернистого газа в водный раствор иодида калия раствор окрашивается в коричневый цвет. Составьте электронно-ионное уравнение происходящей окислительно-восстановительной реакции. Какие свойства — окислительные или восстановительные проявляет сернистый газ в этой реакции?

8. При пропускании сернистого газа в водный раствор перманганата калия и серной кислоты окраска раствора (какая?) исчезает. Составьте электронно-ионное уравнение происходящей окислительно-восстановительной реакции. Какие свойства — окислительные или восстановительные проявляет сернистый газ в этой реакции?

9. При сжигании топлива, содержащего в качестве примеси серу, в атмосферу выделяется сернистый газ. Он служит причиной выпадения кислотного дождя, представляющего собой раствор серной кислоты. Напишите уравнения реакций, приводящих к ее образованию.

10*. **ММА96.** С какими из перечисленных ниже веществ будет вступать в окислительно-восстановительную реакцию газообразный оксид серы (IV): фенолят натрия, оксид азота (IV), силикат кальция, гидроксид алюминия? Напишите уравнение реакции.

11*. **ГАНГ.** При взаимодействии газа (н. у.), полученного при обжиге 8,8 г сульфида железа (II) и 12 г пирита, с раствором гидроксида натрия образовалась средняя соль. Рассчитайте объем израсходованного 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/см^3).

12*. **ГАНГ.** Оксид серы (IV), полученный в результате полного сжигания сероводорода объемом 44,8 л (при н. у.), был пропущен через 285,7 мл 40%-ного (по массе) раствора гидроксида натрия плотностью 1,4 г/см^3. Определите состав образовавшейся соли.

§ 24.12. Соединения серы (VI)

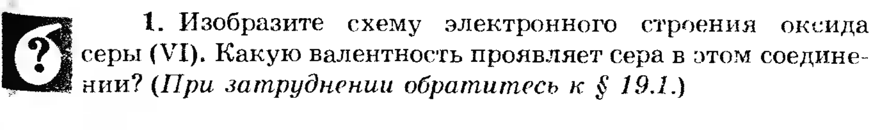
В § 19.4 мы достаточно подробно говорили о свойствах серной кислоты H_2SO_4. В этом соединении сера находится в шестивалентном состоянии. Это высшее валентное состояние серы (на внешнем энергетическом уровне атома находится 6 электронов), поэтому в этом состоянии она может выступать только в качестве окислителя.

Окислительная способность проявляется в концентрированных водных растворах серной кислоты. Если разбавленная серная кислота проявляет обычные свойства кислот, в частности в ней «растворяются» (с выделением водорода) металлы, находящиеся в ряду активности левее водорода, то концентрированная кислота ведет себя иначе. При действии на металлы водород из ее растворов не выделяется. Более того, в ней «растворяются» многие металлы, стоящие в ряду активности правее водорода, например медь, ртуть, серебро.

Дело в том, что в разбавленных растворах окислителем металлов выступает ион водорода H^+, а в концентрированных — сульфат-ион SO_4^{2-}. При этом в зависимости от условий проведения реакции (температура, концентрация, активность восстановителя) продуктом восстановления сульфат-иона могут быть сероводород, сера или оксид серы (IV).

Вот примеры реакций с участием концентрированной серной кислоты:

$$Cu + 2H_2SO_{4,\ конц} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3H_2S + H_2SO_{4,\ конц} = 4S\downarrow + 4H_2O$$
$$8KI + 5H_2SO_{4,\ конц} = 4K_2SO_4 + 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$


1. Изобразите схему электронного строения оксида серы (VI). Какую валентность проявляет сера в этом соединении? (*При затруднении обратитесь к § 19.1.*)

2*. В этом параграфе, когда говорилось о взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами, слово «растворяются» взято в кавычки. Объясните почему.

3. Напишите уравнение реакции концентрированной серной кислоты с серебром, если известно, что одним из продуктов реакции является сернистый газ.

4. Напишите уравнение реакции концентрированной серной кислоты с серой, если известно, что одним из продуктов реакции является сернистый газ.

5. Напишите уравнение реакции концентрированной серной кислоты с фосфором, если известно, что среди продуктов реакции имеются сернистый газ и фосфорная кислота.

6*. С наименьшей скоростью при комнатной температуре протекает реакция между разбавленной серной кислотой и
А) Zn Б) $BaCl_{2,\ р\text{-}р}$ В) $NaOH_{,р\text{-}р}$ Г) $K_2CO_{3,\ р\text{-}р}$

7*. **ММА96.** С какими из перечисленных ниже веществ, находящихся в концентрированных водных растворах, будет реагировать твердый иодид натрия: серная кислота, уксусная кислота, гидроксид калия, хлороводород? Напишите уравнение реакции.

8*. **МГУ96.** Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2.

9*. **МПГУ96.** К 50 мл раствора серной кислоты с массовой долей 96% и плотностью 1,84 г/мл прилили 250 мл воды. Какова массовая доля кислоты в полученном растворе?

10*. **МПГУ96.** Вычислить массовую долю (в %) серной кислоты в растворе, полученном растворением 40 г оксида серы (VI) в 160 г раствора серной кислоты с массовой долей 80%.

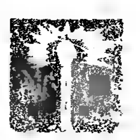
11*. **ГАНГ.** Для заливки свинцовых аккумуляторов требуется раствор серной кислоты плотностью 1,27 г/см^3, что соответствует массовой доле серной кислоты в растворе 35,7%. Какой объем 100%-ной серной кислоты (плотностью 1,84 г/см^3) необходим для приготовления 2,4 л аккумуляторной кислоты?

12*. **ГАНГ.** Какова масса серной кислоты (в граммах), которую можно получить из 64 г серы?

13*. **МГАТХТ96.** В 1 л воды растворено 50 г оксида серы (VI). Какую среду (кислую, нейтральную или щелочную) будет иметь раствор, если к исходному раствору добавить 400 мл 20%-ного раствора КОН (ρ = 1,19 г/мл)?

Глава 25

VA ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 25.1. Введение

Элементам, находящимся в VA группе периодической системы, в курсе химии для IX класса были посвящены § 19.5—19.9. В таблице 25.1 суммированы сообщенные там сведения и указаны новые, о которых пойдет речь в этой главе.

Таблица 25.1

Глава 19	Глава 25
Азот как простое вещество	
Электронное строение молекулы азота	
	Степень окисления
	Комплексные соединения
Аммиак. Гидроксид аммония	
Оксиды азота (I), (II), (III), (IV), (V)	Азотистая кислота. Нитриты
Азотная кислота. Реакции с металлами. Применение	Реакции азотной кислоты с металлами. Нитраты
Фосфор. Аллотропия	
Фосфорная кислота	Ортофосфорная, метафосфорная и дифосфорная кислоты
	Поликислоты

1Т. К элементам VA группы не относится

А) азот Б) фосфор В) мышьяк Г) ванадий

2Т. Число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов элементов VA группы

А) один Б) два В) три Г) пять

3Т. Среди простых веществ, образованных элементами VA группы, при комнатной температуре газом является или газами являются

А) азот и фосфор В) мышьяк

Б) азот Г) сурьма

4Т. Простым веществом – металлом является

А) азот Б) фосфор В) мышьяк Г) сурьма

5Т. Формула нитрида кальция

А) Ca_3N_2 Б) $Ca(NO_3)_2$ В) $Ca(NO_2)_2$ Г) $Ca(CN)_2$

6Т. Водный раствор аммиака – это

А) слабая кислота В) слабое основание

Б) сильная кислота Г) щелочь

7Т. Сумма коэффициентов в уравнении реакции каталитического окисления аммиака (с образованием оксида азота (II)) равна

А) 13 Б) 15 В) 17 Г) 19

8Т. Для максимального смещения равновесия вправо в реакции синтеза аммиака необходимо одновременно

А) повысить давление и температуру

Б) понизить давление и температуру

В) повысить давление и понизить температуру

Г) понизить давление и повысить температуру

9Т. Соли аммония можно отличить от других солей действием на них сильной щелочи, так как при этом

А) соль аммония окрашивается в красный цвет

Б) выделяется бесцветный остро пахнущий газ

В) выделяется бурый газ

Г) выделяется газ без цвета и запаха

10Т. Формула фосфорной кислоты

А) PH_3 Б) H_3PO_4 В) H_3PO_3 Г) $H_4P_2O_7$

11*. ГАНГ. Определите массовую долю азотной кислоты в растворе, образующемся при смешивании 400 мл воды и 200 мл концентрированной азотной кислоты – 63%-ной (плотность 1,4 г/мл).

12*. ГАНГ. В молекуле какого из указанных ниже соединений химическая связь между атомами является ковалентной полярной?

Соединения: хлорид цезия, аммиак, иод, кислород.

13*. ММА96. К водному раствору, содержащему смесь аммиака и гидроксида натрия, постепенно добавляют соляную кислоту. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе? (Приведите пять возможных комбинаций.)

14*. ММА96. С каким из перечисленных ниже веществ будет вступать в окислительно-восстановительную реакцию газообразный аммиак: оксид фосфора (V), оксид железа (II, III), пропионовая кислота, иодоводород? Напишите уравнение реакции.

15*. МПГУ96. Для нейтрализации 20,5 г гидроксида кальция пошло 560 мл раствора азотной кислоты (плотность 1,51 г/мл). Вычислить массовую долю азотной кислоты в растворе.

§ 25.2. Степень окисления

В § 19.7 отмечалось, что азот, имея пять электронов на внешнем энергетическом уровне атома, проявляет все теоретически возможные для такого электронного строения валентности: от –3 в аммиаке и нитридах до +5 в соответствующем оксиде, азотной кислоте и нитратах. Следствием этого является многообразие реакций с изменением валентности азота, т. е. окислительно-восстановительных.

Принято говорить, что в окислительно-восстановительных реакциях изменяется с т е п е н ь о к и с л е н и я химического элемента. Поясним, что это такое.

Каковы валентности азота в аммиаке NH_3 и оксиде N_2O_3? Очевидно, и в том, и в другом соединении — три. Но в молекуле аммиака максимумы электронной плотности на связывающих МО смещены к более электроотрицательному азоту (*см. таблицу электроотрицательностей элементов в § 23.2*), а в молекуле оксида азота (III) — к кислороду. Поэтому до сих пор мы и говорили, что в первом соединении азот имеет валентность –3, а во втором +3. (*Обязательно перечитайте, и очень внимательно, § 18.3; желательно также прочитать § 3.1 и 18.2.*) В учебной литературе условно эти величины считают электрическими зарядами на

соответствующих атомах и называют их степенями окисления. (Прием сугубо умозрительный, так как этих зарядов конечно же нет. Имеется лишь большее или меньшее смещение электронной плотности на МО к тому или другому атому.) Следуя принятой терминологии, в дальнейшем мы будем также использовать это понятие при обсуждении окислительно-восстановительных реакций.

При том определении валентности, которое мы приняли в нашем учебнике, величина (и знак) валентности совпадают со степенью окисления. Однако часто валентностью называют число атомных орбиталей, принимающих участие в образовании химических связей. При таком определении понятия «валентность» ее величина не всегда совпадает со степенью окисления. Типичный пример — азот в азотной кислоте. Так как у атома азота на внешнем уровне имеется лишь четыре АО, то его валентность в этом смысле не может быть больше 4. А его степень окисления равна +5.

Рассмотрим реакции азотной кислоты HNO_3 с металлами. В § 19.8 говорилось, что, в отличие от реакций металлов с другими кислотами, водород в этих реакциях не выделяется. Это объясняется тем, что в данном случае окислителем служит не ион водорода H^+, а кислотный остаток — нитрат-ион NO_3^-. В нитрат-ионе азот находится в высшей степени окисления +5. В зависимости от природы (активности) металла-восстановителя и концентрации кислоты степень окисления азота изменяется по-разному. Очевидно, что чем активнее металл (стоит в ряду активностей левее), тем глубже идет процесс восстановления азота. Чем более разбавлена кислота (меньше ее концентрация), тем больше возможности для более сильного восстановления азота. Оба эти фактора ведут к проявлению самой низкой степени окисления азота в продуктах реакции.

Оба условия выполняются при взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой. Самую низкую степень окисления −3 азот имеет в аммиаке, следовательно, он и должен образоваться. Но так как это происходит в растворе кислоты, то образуется не аммиак, а соответствующая соль аммония. Составим уравнение этой окислительно-восстановительной реакции.

$$\begin{array}{c|l} 4 & Zn - 2e^- = Zn^{2+} \\ 1 & NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O \end{array}$$

$$4Zn + NO_3^- + 10H^+ = 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

$$+9NO_3^- \qquad\qquad +9NO_3^-$$

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

▲ В реакциях с концентрированной азотной кислотой восстановление будет минимально; степень окисления азота уменьшится лишь на 1, при этом образуется оксид азота (IV):

$$\begin{array}{c|l} 1 & Zn - 2e^- = Zn^{2+} \\ 2 & NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O \end{array}$$

$$Zn + 2NO_3^- + 4H^+ = Zn^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$+2NO_3^- \qquad\qquad +2NO_3^-$$

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

▲ В реакции с менее активным металлом, например серебром, концентрированная азотная кислота восстанавливается также до оксида NO_2:

$$\begin{array}{c|l} 1 & Ag - e^- = Ag^+ \\ 1 & NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O \end{array}$$

$$Ag + NO_3^- + 2H^+ = Ag^+ + NO_2 + H_2O$$

$$+NO_3^- \qquad\qquad +NO_3^-$$

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

▲ При взаимодействии серебра с разбавленной кислотой процесс восстановления протекает до оксида азота (II):

$$\begin{array}{c|l} 3 & Ag - e^- = Ag^+ \\ 1 & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3Ag + NO_3^- + 4H^+ = 3Ag^+ + NO + 2H_2O$$

$$+3NO_3^- \qquad\qquad +3NO_3^-$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

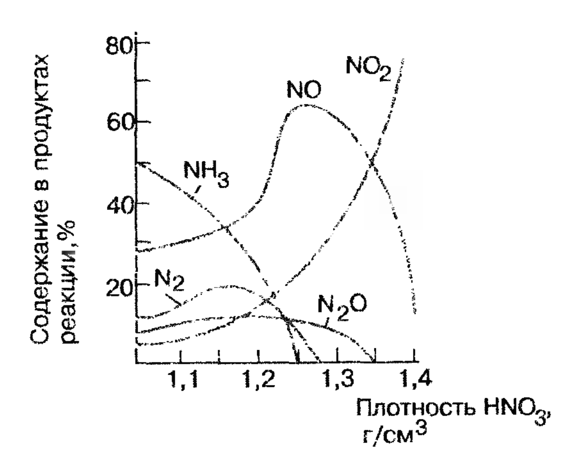


Рис. 25.1. *Продукты восстановления азотной кислоты железом*

В реакциях азотной кислоты с металлами на самом деле одновременно образуются соединения азота с различными степенями окисления. В зависимости от ее концентрации меняются относительные количества продуктов ее восстановления. Это иллюстрируется рисунком 25.1 на примере взаимодействия азотной кислоты разной концентрации с железом.



1Т. В реакции цинка с соляной кислотой окислителем является

А) Cl Б) H^+ В) HCl Г) Zn

2. Как изменяется степень окисления цинка в реакции с разбавленной азотной кислотой? с концентрированной кислотой?

3Т. Одним из продуктов реакции активного металла магния с азотной кислотой средней концентрации является оксид азота (I). Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 10 Б) 18 В) 24 Г) 30

4Т. Одним из продуктов реакции малоактивного металла меди с концентрированной азотной кислотой является оксид азота (IV). Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 10 Б) 18 В) 24 Г) 30

5Т. Одним из продуктов реакции малоактивного металла меди с разбавленной азотной кислотой является оксид азота (II). Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 10 Б) 18 В) 24 Г) 30

6Т. Среди продуктов реакции серы с концентрированной азотной кислотой находятся оксид азота (IV) и серная кислота. Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 12 Б) 13 В) 14 Г) 16

7. Как меняется степень окисления серы в реакции из предыдущего задания?

8Т. Среди продуктов реакции фосфора с концентрированной азотной кислотой находятся оксид азота (IV) и фосфорная кислота. Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 12 Б) 13 В) 14 Г) 16

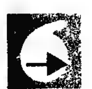
9. Как меняется степень окисления фосфора в реакции из предыдущего задания?

10Т. Среди продуктов реакции древесного угля с концентрированной азотной кислотой находятся оксид азота (IV) и углекислый газ. Сумма коэффициентов в соответствующем уравнении окислительно-восстановительной реакции равна

А) 12 Б) 13 В) 14 Г) 16

11. Как меняется степень окисления углерода в реакции из предыдущего задания?

§ 25.3. Комплексные соединения



Комплексообразователь
Координационное число

Валентность азота в аммиаке NH_3 равна 3. Степень окисления равна –3. А в ионе аммония NH_4^+?

Электронные формулы аммиака и аммония выглядят так:

$$H\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{:N:}}H \quad \left[\begin{array}{c} H \\ H\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{:N:}}H \\ H \end{array}\right]^+$$

(под азотом в аммиаке — H)

Видно, что при присоединении иона водорода к молекуле аммиака новой электронной пары на новой, четвертой связывающей МО не образовалось; на нее целиком перешла электронная пара с АО атома азота.

Соединения, образование которых не связано с возникновением новых электронных пар, т. е. при образовании

которых на связывающую МО переходит электронная пара только одного из партнеров, называются комплексными.

Комплексными соединениями являются все кристаллогидраты, например $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, содержащий комплексный ион $Cu(H_2O)_4^{2+}$ (еще одна молекула воды связана с сульфат-ионом). Здесь на связывающие МО переходят электронные пары кислорода из молекул воды.

Число молекул или ионов, соединенных непосредственно с атомом-комплексообразователем, называется координационным числом (стандартное обозначение КЧ). В ионе аммония для атома азота, который является комплексообразователем, КЧ = 4.

В следующих параграфах мы неоднократно будем сталкиваться с комплексными соединениями. Здесь только отметим, что большинство неорганических соединений являются комплексными.

?

1. Как в электронных формулах аммиака и иона аммония обозначены электроны, перешедшие на МО от водорода и от азота? Чем эти электроны отличаются на самом деле?

2. Изобразите электронную формулу молекулы воды. Сколько электронных пар может принять участие в комплексообразовании?

3. Чему равно КЧ иона меди в медном купоросе?

4. Красная кровяная соль (реактив на ионы двухвалентного железа, с которыми она дает интенсивно окрашенное в синий цвет соединение) в водном растворе диссоциирует на ионы калия и гексацианоферрата (III):

$$K_3[Fe(CN)_6] = 3K^+ + [Fe(CN)_6^{3-}]$$

Каково КЧ железа в гексацианоферрат (III)-ионе?

§ 25.4. Соединения азота

→

Химия азота и основных его соединений в состояниях низшей и высшей валентности (степени окисления) была достаточно подробно рассмотрена в § 19.5—19.8. Здесь мы добавим сведения о соединениях с промежуточными степенями окисления азота.

▲ Это в первую очередь оксиды азота: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5.

▲ Среди них имеется два кислотных, а именно — оксиды азота (III) и (V). При взаимодействии с водой они дают соответственно азотистую и азотную кислоты:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

▲ С азотной кислотой вы уже знакомы.

▲ Азотистая кислота, в отличие от азотной, — слабая кислота. Ее молекулы неустойчивы, так что в свободном виде HNO_2 не существует; она известна только в растворах.

◆ В азотистой кислоте азот находится в промежуточной степени окисления, поэтому в зависимости от того, является ли взаимодействующее с нею вещество сильным окислителем или восстановителем, она проявляет соответственно восстановительные или окислительные свойства. Например, в реакции с перманганатом калия она восстановитель:

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

● С иодидом калия азотистая кислота — окислитель:

$$4HNO_2 + 2KI = 2NO + I_2 + 2KNO_2 + 2H_2O$$

▲ При неправильном применении азотных удобрений в растениях накапливаются соли азотистой кислоты — нитриты, которые представляют опасность для здоровья человека. Подчеркнем — при неправильном применении, а не при большом количестве внесенных удобрений.

▲ В отличие от самой кислоты нитриты довольно устойчивы по отношению к нагреванию. Исключение — нитрит аммония, при нагревании которого происходит окисление аммонийного азота и восстановление азота в нитрит-ионе:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

▲ Особенность этой реакции состоит в том, что здесь на один атом восстановителя приходится точно один атом окислителя (они входят в состав одного вещества). Поэтому продуктом реакции оказывается соединение с точно промежуточной степенью окисления азота: у реагента −3 и +3, в продукте — 0.

▲ Менее устойчивы к нагреванию соли азотной кислоты нитраты. Нитраты щелочных (самых активных) металлов разлагаются на нитрит и кислород, например

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

▲ Нитраты наименее активных металлов (в ряду активности располагаются правее меди) при нагревании разлагаются на металл, оксид азота (IV) и кислород, например

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

▲ При нагревании нитратов остальных металлов образуются оксиды металлов, а также оксид азота (IV) и кислород, например

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

▲ Несолеобразующие оксиды азота (I) и (II) с водой не взаимодействуют. А оксид азота (IV) химически с ней реагирует, вступая в реакцию диспропорционирования, т. е. самоокисления-самовосстановления:

$$\begin{array}{l|l} 2 & NO_2 + H_2O - e^- = NO_3 + 2H^+ \\ 1 & NO_2 + 2H^+ + 2e = NO + H_2O \end{array}$$

$$3NO_2 + 2H_2O + 2H^+ = 2NO_3^- + 4H^+ + NO + H_2O$$

$$3NO_2 + H_2O = 2NO_3 + 2H^+ + NO$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$



▲ **1*.** В настоящее время аммиак получают не синтезом из чистых азота и водорода, а проводят каталитическое превращение смеси воздуха с водяным паром и природным газом, так что происходит реакция:

$$581{,}0\ CH_4 + 808{,}0\ H_2O + 177{,}0\ O_2 + 8{,}0\ Ar + 656{,}7\ N_2 =$$
$$= 1\ т\ NH_3 + 581{,}0\ CO_2 + 8{,}0\ Ar$$

(В уравнении указаны коэффициенты, отвечающие объемам соответствующих газов (м^3) для получения 1 т аммиака.)

Напишите уравнения реакций, происходящих в этой смеси, которые приводят к получению аммиака.

▲ **2Т.** Кислотными оксидами являются

А) N_2O и NO Б) NO и NO_2 В) N_2O_3 и NO_2 Г) N_2O_3 и N_2O_5

▲ **3.** Как изменяется степень окисления азота в реакции азотистой кислоты с перманганатом калия? а марганца?

▲ **4.** Как изменяется степень окисления азота в реакции азотистой кислоты с иодидом калия? а иода?

▲ **5.** Сопоставьте свойства азотистой и сернистой кислот. Укажите общее и отличное.

▲ **6*.** По аналогии с реакцией разложения нитрита аммония напишите уравнение реакции термического разложения нитрата аммония.

▲ **7.** Сопоставьте свойства азотной и серной кислот. Укажите общее и отличное.

▲ **8Т.** В уравнении реакции термического разложения нитрата калия сумма коэффициентов равна

А) 5 Б) 7 В) 9 Г) 21

▲ **9Т.** В уравнении реакции термического разложения нитрата железа (III) сумма коэффициентов равна

А) 5 Б) 7 В) 9 Г) 21

▲ **10Т.** В уравнении реакции термического разложения нитрата ртути (II) сумма коэффициентов равна

А) 5 Б) 7 В) 9 Г) 21

▲ **11*. ММА96.** С какими из перечисленных ниже веществ, находящихся в водных растворах, будет реагировать сероводород: фосфорная кислота, углекислый газ, уксусная кислота, азотная кислота? Напишите уравнение реакции.

▲ **12*. МГПУ96.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$NO_2 \leftarrow NO \leftarrow NH_3 \rightleftarrows N_2 \rightarrow NO$$
$$NO_2 \rightleftarrows HNO_3$$
$$HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$$

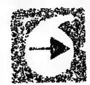
▲ **13*. МПГУ96.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$N_2 \rightarrow NH_3 \rightleftarrows NH_4NO_3$$
$$N_2 \rightarrow NO; \quad HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$
$$NO \rightarrow NO_2 \rightleftarrows HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3$$

▲ **14*. МПГУ96.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu(NO_3) \rightarrow$$
$$\rightarrow CuO \rightarrow Cu \rightarrow CuCl_2$$

§ 25.5. Соединения фосфора



- Ортофосфорная кислота
- Метафосфорная кислота
- Дифосфорная кислота
- Поликислоты

Фосфору и его соединениям был посвящен § 19.9. Здесь мы поговорим о фосфорных кислотах.

В § 18.4 мы упоминали о возможности существования двух форм фосфорной кислоты: H_3PO_4 и HPO_3, которым соответствуют следующие структурные формулы:

```
H—O ╲                      ╱╱ O
H—O—P═O           H—O—P
H—O ╱                      ╲╲ O
```

(Напомним, что черточка между символами элементов в записи структурных формул соответствует электронной паре на связывающей МО.)

Первая из указанных формул принадлежит о р т о ф о с ф о р н о й кислоте, а вторая — м е т а ф о с ф о р н о й кислоте. Об ортофосфорной кислоте уже говорилось в § 19.9. Это важнейшее соединение фосфора (вместе с солями — фосфатами), используемое на практике.

При нагревании ортофосфорная кислота превращается в д и ф о с ф о р н у ю (старое название — пирофосфорная кислота)

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow + 71\ кДж$$

Ее структурная формула

```
H—O ╲              ╱ O—H
   O═P—O—P═O
H—O ╱              ╲ O—H
```

Это пример так называемых п о л и к и с л о т, в которых атомы кислотообразующего элемента (в данном случае фосфора) соединяются между собой через атом кислорода. Еще одним примером поликислоты может служить дихромовая кислота $H_2Cr_2O_7$.

При нагревании дифосфорной кислоты образуется м е т а ф о с ф о р н а я кислота:

$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O\uparrow + 100\ кДж$$

Метафосфорная кислота легко полимеризуется, и ее соли — п о л и м е т а ф о с ф а т ы находят широкое применение в качестве моющих и чистящих средств, средств для умягчения воды, удаления накипи из паровых котлов, а также для очистки железных изделий от ржавчины и защиты их от коррозии и т. п., так как образуют очень прочные соединения со многими катионами.

?

1Т. К водному раствору фосфата натрия прибавили индикатор метиловый оранжевый. Окраска раствора стала
А) оранжевой Б) желтой В) красной Г) синей

2. Напишите уравнения реакций, приводящих к изменению кислотности среды (pH) в растворе ортофосфата натрия.

3Т. Формула фосфида кальция
А) $Ca_3(PO_4)_2$ Б) $Ca(PO_3)_2$ В) $Ca_2P_2O_7$ Г) Ca_3P_2

4. При какой температуре (выше или ниже 100 °С) происходит превращение ортофосфорной кислоты в дифосфорную?

5. Экзо- или эндотермической является реакция образования дифосфорной кислоты из ортофосфорной?

6. Изобразите структурную формулу дихромовой кислоты.

7*. МГУ96. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 4,54 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 55 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л. Определите формулу галогенида.

8*. ММА95. Напишите уравнение реакции, протекающей между оксидом фосфора (III) и разбавленной азотной кислотой.

9*. ММА96. К водному раствору, содержащему дигидрофосфат калия, постепенно добавляют гидроксид калия. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе? (Приведите пять возможных комбинаций.)

10*. ММА96. К водному раствору, содержащему гидрофосфат калия, постепенно добавляют серную кислоту. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе (приведите пять возможных комбинаций)?

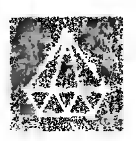
11*. ММА96. К 80 мл раствора дигидрофосфата калия (C = 0,1 моль/л) добавили 25 мл раствора гидроксида калия (C = 0,16 моль/л). Вычислите количества веществ (кроме воды), находящихся в образовавшемся растворе.

12*. ММА96. К 50 мл раствора дигидрофосфата натрия (C = 0,2 моль/л) добавили 100 мл раствора хлороводородной кислоты (C = 0,5 моль/л). Вычислите количества веществ (кроме воды), находящихся в образовавшемся растворе.

13*. ММА. К 0,5 мл раствора фосфорной кислоты с концентрацией 6 моль/л добавили 10 г насыщенного раствора гидроксида бария (растворимость 3,89 г в 100 г воды). Вычислите количества веществ образовавшихся соединений бария.

Глава 26

IVA ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 26.1. Введение

Элементам, находящимся в IVA группе периодической системы, в учебнике для IX класса были посвящены § 19.10—19.12, а также 20.2. В таблице 26.1 суммированы сообщенные там сведения и указаны новые, о которых пойдет речь в этой главе.

Таблица 26.1

Главы 19 и 20	Глава 26
Углерод как простое вещество. Аллотропия. Сажа. Электронное строение атома, алмаза и графита. Применение	Адсорбция. Активированный уголь
Оксиды углерода	Карбиды
Угольная кислота. Карбонаты и гидрокарбонаты	
Гидролиз солей	
Кремний — аналог углерода	Силициды. Силан
Оксид кремния (IV)	
Кремниевая кислота. Силикаты	Силикагель
Стекло	

1Т. Электронное строение внешнего энергетического уровня атомов IVA группы

А) ns^2 Б) ns^2np^2 В) ns^2np^4 Г) np^4

2Т. Среди простых веществ, образованных элементами IVA группы, металлами являются

А) углерод и кремний В) кремний и германий
Б) олово и свинец Г) германий [redacted] олово

3Т. Водный раствор углекислого газа — это

А) слабая кислота В) слабое основание
Б) сильная кислота Г) щелочь

4Т. При действии воды на кислотный оксид кислота не образуется, если это

А) оксид углерода (IV) В) оксид серы (VI)
Б) оксид кремния (IV) Г) оксид азота (V)

5Т. Прочность водородных соединений в ряду

$$CH_4 \rightarrow SiH_4 \rightarrow GeH_4 \rightarrow SnH_4 \rightarrow PbH_4$$

А) повышается В) изменяется периодически
Б) понижается Г) [redacted] изменяется

6Т*. Самым сильным окислителем среди указанных оксидов является

А) CO_2 Б) SiO_2 В) SnO_2 Г) PbO_2

7Т. Формула силана

А) SiH_4 Б) H_2SiO_3 В) Mg_2Si Г) SiO_2

8Т. Из следующих утверждений неверно лишь то, что углекислый газ

А) имеет запах В) бесцветен
Б) тяжелее воздуха Г) реагирует с водой

9Т. Высшую степень окисления углерод проявляет в соединении

А) CO Б) Al_4C_3 В) CH_4 Г) $CaCO_3$

10Т. Высшую степень окисления кремний проявляет в соединении

А) SiO Б) SiO_2 В) SiH_4 Г) Mg_2Si

11Т. Окислительные свойства углерод проявляет в реакции

А) $C + O_2 = CO_2$ В) $3C + 4Al = Al_4C_3$
Б) $C + 2CuO = 2Cu + CO_2$ Г) $C + H_2O = CO + H_2$

12Т. Из следующих утверждений неверно лишь то, что реакция оксида углерода (II) с кислородом

А) эндотермическая
Б) экзотермическая
В) сопровождается уменьшением объема
Г) [redacted] идет при комнатной температуре

6 Зак. № 433 Гузей

13Т. Сокращенное ионное уравнение

$$2H^{+} + SiO_3^{2-} = H_2SiO_3\downarrow$$

соответствует взаимодействию

А) угольной кислоты и силиката кальция

Б) угольной кислоты и силиката натрия

В) соляной кислоты и силиката кальция

Г) соляной кислоты и силиката натрия

14Т. При кипячении воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпадает осадок. Сумма всех коэффициентов в соответствующем уравнении реакции равна

А) 4 Б) 5 В) 6 Г) 7

15*. ГАНГ96. Сколько литров оксида углерода (IV) (н. у.) поглотится при превращении 148 г гидроксида кальция в карбонат кальция?

● **16*. ГАНГ96.** Смесь кремния и угля массой 20 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи. В результате реакции выделился водород объемом 13,44 л (н. у.). Определите массовую долю кремния в исходной смеси.

● **17*. МГУ96.** Плотность паров оксида углерода равна 1,165 г/л при давлении 1 атм и температуре 20 °С. Установите формулу оксида.

18*. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow PbO \rightarrow Pb \rightarrow PbCl_2$$

▲ **19*. МПГУ96.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:

оксид кремния → кремниевая кислота → силикат натрия → → оксид кремния → кремний

20*. МПГУ96. Сколько атомов углерода содержится в 0,58 моль графита?

● **21*. ММА96.** Водный раствор соли А окрашивает лакмус в синий цвет, а раствор соли В — в фиолетовый. При сливании растворов этих двух солей выпадает осадок. Приведите возможные формулы солей А и В и уравнение реакции между ними.

● **22*. ММА96.** Водный раствор соли А окрашивает лакмус в фиолетовый цвет, а раствор соли В — в красный. При сливании растворов этих двух солей выпадает осадок. Приведите возможные формулы солей А и В и уравнение реакции между ними.

◆ **23*. ММА96.** Водный раствор соли А окрашивает лакмус в синий цвет, а раствор соли В — в красный. При сливании растворов этих двух солей выпадает осадок. Приведите возможные формулы солей А и В и уравнение реакции между ними.

◆ **24*. ММА96.** Через 100 мл раствора карбоната калия (C = 0,2 моль/л) пропустили 224 мл углекислого газа (н. у.). Вычислите количества веществ, находящихся в образовавшемся растворе.

§ 26.2. Адсорбция



Активированный уголь

Силикагель

Поместим в воронку на бумажный фильтр некоторое количество древесного угля (или так называемого активированного угля, который продается в аптеках) и профильтруем через его слой водный раствор какого-либо красителя, например лакмуса (рис. 26.1). Мы увидим, что фильтрат окажется бесцветным. Молекулы красителя (молекулы, а не частицы, как при обычном фильтровании!) задерживаются углем в результате а д с о р б ц и и.

В чем состоит причина наблюдаемого явления?

Внутри кристалла атомного или ионного твердого вещества атомные орбитали перекрываются, образуя молекулярные. Располагающиеся на них электроны обеспечивают связь между атомами или ионами. Но кристаллы не бесконечны. Они ограничены своими поверхностями. И не все АО поверхностных атомов оказываются вовлеченными в МО кристалла. Это становится очевидным при рассмотрении схем электронного строения, например алмаза и графита, приведенных в § 19.10 (рис. 19.29 и 19.31).

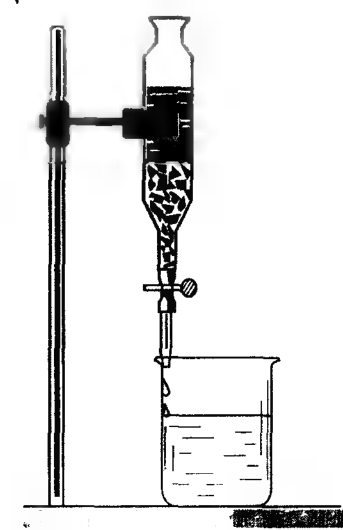


Рис. 26.1. *Фильтрование раствора лакмуса через уголь*

Таким образом, поверхностные атомы могут участвовать в образовании химических связей с молекулами других веществ. Кроме того, последние могут взаимодействовать с поверхностью твердого тела по тому же механизму, по которому взаимодействуют между собой нейтральные молекулы. (*Перечитайте § 16.2.*) Чем больше поверхность твердого вещества, тем большее число молекул других веществ может поместиться на этой поверхности и на ней адсорбироваться. А д с о р б ц и я — это присоединение молекул газообразных или находящихся в растворе веществ к твердой поверхности.

На образование новых химических (на самом деле межмолекулярных) связей указывает *выделение* теплоты в результате адсорбции (табл. 26.2).

Таблица 26.2

Адсорбирующее вещество (адсорбент)	Адсорбированное вещество	Теплота адсорбции, кДж/моль
KCl	Kr	10,0
Активированный уголь	Kr	9,3
	N_2	19,0
	CO_2	29,7
	NH_3	33,2
Cu	NH_3	29,3
Ni	NH_3	46,0
Fe	NH_3	71,1

Именно благодаря адсорбции могут служить катализаторами твердые вещества. Так, на катализаторе из оксида ванадия (V), используемом в производстве серной кислоты, адсорбируется кислород, при этом связь в молекуле O_2 ослабевает и он окисляет сернистый газ при сравнительно низкой температуре. В процессе промышленного синтеза аммиака на железном катализаторе адсорбируется азот, и потому он вступает в реакцию с водородом и т. д.

Из таблицы 26.2 следует, что прочность поверхностных соединений, образуемых разными веществами с одним и тем же веществом-адсорбентом, различна. Об этом же свидетельствует и рисунок 26.2, на котором показаны количества различных газов, поглощаемых активированным углем.

Приведенные примеры указывают на то, что адсорбция происходит избирательно: одни вещества адсорбируются, задерживаются адсорбентом лучше, чем другие. Избирательность адсорбции объясняется разной прочностью межмолекулярных сил, которые тем прочнее, чем сложнее взаимодействующие молекулы (т. е. чем больше атомных ядер и электронов входит в их состав) (см. § 16.2).

Явление адсорбции находит широкое применение для очистки газов и растворов от нежелательных веществ. Наиболее известным примером может служить противогаз, в котором слой активированного угля поглощает из проходящего через него воздуха молекулы различных вредных веществ (рис. 26.3). Многим знакомы бытовые фильтры с активированным углем для очистки питьевой воды. Адсорбционная способность угля широко используется в пищевой промышленности, в частности для очистки сахара. Это же его свойство используется в аптечном препарате «карболен», который принимают при пищевых отравлениях. Примеры можно продолжить.

Очевидно, что чем больше поверхность твердого тела, тем большей адсорбционной способностью оно обладает. В этом отношении выделяется углерод.

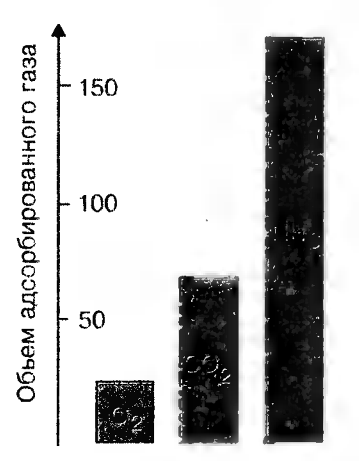


Рис. 26.2. *Объем газа, поглощаемого одним объемом коксового угля*

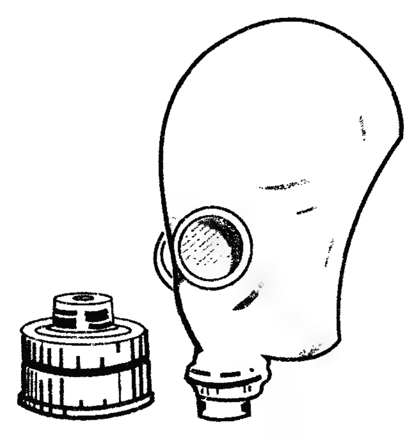


Рис. 26.3. *Современный противогаз*

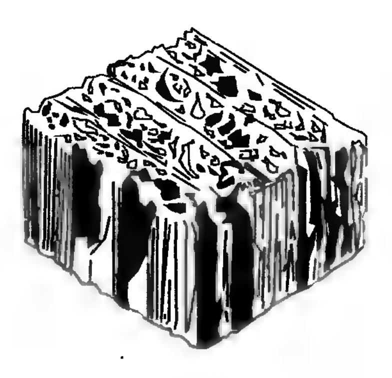


Рис. 26.4

Углерод, как об этом уже говорилось, образует несколько простых веществ. Здесь пойдет речь о его аморфной[1] модификации.

Аморфный углерод получается при нагревании без доступа воздуха сложных органических веществ, входящих в состав древесины, костей животных, угля и др. При этом происходит термическое разложение соединений углерода, в результате которого от углеродного скелета отщепляются группы других атомов и, образуя летучие соединения, удаляются. Твердый остаток — не плавящийся даже при очень высоких температурах углерод — представляет собой высокопористую структуру (рис. 26.4). Площадь образующихся при этом пор очень велика. Она достигает 200—300 $м^2$ для 1 г полученного таким образом активированного угля.

Активированный уголь — не единственный применяемый адсорбент. Широкое применение, особенно для поглощения водяных паров, находит с и л и к а г е л ь, который получается осторожным обезвоживанием кремниевой кислоты.

▲ В результате обезвоживания кремниевой кислоты происходит процесс дегидратации, первая стадия которого схематически отражается уравнением

```
H—O    O+H   H—O    O—H         HO             OH
   \  /             \  /             \           /
    Si               Si    ———→      Si—O—Si          + H2O
    ||               ||              ||     ||
    O                O               O      O
```

[1] Твердые тела можно разделить на два класса — к р и с т а л л и ч е с к и е и а м о р ф н ы е. Представителем аморфных веществ является стекло, которое иногда рассматривают как переохлажденную жидкость с высокой вязкостью, равной вязкости кристаллических тел. Отсутствие упорядоченности в твердом состоянии, т. е. а м о р ф н о с т ь (от *а* — отрицательная частица и греч. *морфе* — форма), возможно не только для стекла.

При продолжении процесса дегидратации образуется высокопористая структура, обладающая высокими адсорбционными свойствами.

Явление селективной, т. е. избирательной, адсорбции применяется в методе разделения смесей веществ, называемом х р о м а т о г р а ф и е й, о которой следовало бы сказать в § 1.3. (*О чем этот параграф? Может, и для адсорбции место в нем?*)

Подбором растворителей и адсорбирующих веществ (часто используется специальным образом приготовленный оксид алюминия Al_2O_3) можно осуществить разделение практически сколь угодно сложных смесей, каковыми являются, например, пищевые продукты.



1. Что такое термическое разложение вещества?

2Т. Термическим разложением (термической диссоциацией) нельзя назвать процесс

А) $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ В) $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$

Б) $CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$ Г) $2H_2O \Leftrightarrow 2H_2 + O_2$

3Т. Массовая доля ванадия в оксиде ванадия, упомянутом в этом параграфе, равна (%)

А) 28 Б) 56 В) 9 Г) 44

▲ **4Т.** В промышленности сернистый газ окисляют кислородом на оксидно-ванадиевом катализаторе при температуре около (°С)

А) 100 Б) 500 В) 1000 Г) 1500

▲ **5Т.** В процессе каталитического крекинга нефти в качестве катализатора используют

А) оксид ванадия (V)

Б) активированный уголь

В) глину

Г) силикагель

▲ **6Т.** Температура плавления графита составляет около (°С)

А) 4000 Б) 3500 В) 2500 Г) 1000

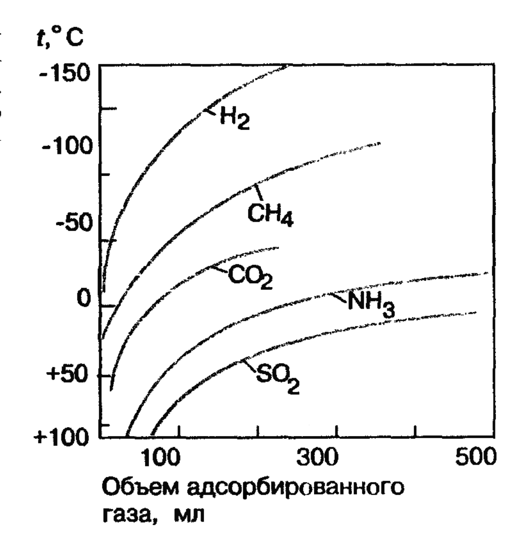
▲ **7.** Каким образом данные таблицы 26.2 свидетельствуют о различной прочности поверхностных соединений?

▲ **8*.** Какой металл — железо, медь или никель — вы бы выбрали в качестве катализатора для реакций с участием аммиака? (См. табл. 26.2.)

9*. Где применяется противогаз?

▲ **10*.** Почему противогаз поглощает ядовитый хлор и пропускает необходимый для дыхания кислород?

Рис. 26.5. *Адсорбция газов на угле [redacted] зависимости от температуры. (Объем адсорбированного газа пересчитан на давление 1 атм [redacted] температуру 15 °C*[1]*.)*



11*. От какого вещества очищают сахар [redacted] помощью активированного угля? На чем основана эта очистка?

12*. Как изменяется (увеличивается или уменьшается) адсорбционная способность веществ с понижением температуры (рис. 26.5)?

13. В каком агрегатном состоянии находится кремниевая кислота при комнатной температуре?

14*. Какова химическая формула силикагеля?

15*. Что такое хроматография?

§ 26.3. Карбиды [redacted] силициды

При взаимодействии углерода, как [redacted] других неметаллов, с металлами он проявляет отрицательную валентность (степень окисления), образуя к а р б и д ы, например

$$4Al + 3C = Al_4C_3$$

Карбид алюминия

При действии на карбиды кислот или просто воды образуются водородные соединения углерода (процесс, совершенно аналогичный действию серной кислоты на галогениды или сульфиды, когда получаются соответственно галогеноводороды или сероводород):

$$Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4\uparrow$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

Однако, как вы знаете, существует [redacted] одно водородное соединение углерода, [redacted] множество. И разные карбиды можно рассматривать как производные разных углеводородов. Так, карбид алюминия — это производное метана, в котором атомы водорода замещены атомами металла.

При взаимодействии углерода с оксидом кальция (что осуществляется [redacted] промышленности при высоких температурах) образуется производное ацетилена HC≡CH:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Вещество CaC_2 называют карбидом кальция, хотя правильнее было бы говорить об ацетилениде. Именно для получения ацетилена производят карбид кальция.

Кроме ионных соединений, которые углерод образует с активными металлами, он входит [redacted] состав атомных веществ при взаимодействии с *d*-элементами (см. § 16.3), известнейшим из которых является карбид железа Fe_3C — составная часть чугуна. Такие атомные (с ковалентной связью) карбиды представляют собой очень тугоплавкие [redacted] твердые вещества. Так, самым тугоплавким, известным в настоящее время веществом на Земле является карбид тантала TaC с температурой плавления около 3850 °C. Многие знают о резцах или сверлах по металлу [redacted] бетону [redacted] победитовыми режущими кромками. Победит — это карбид вольфрама WC, спрессованный с металлическим кобальтом, который служит связкой.

Аналогичные карбидам соединения образует [redacted] кремний. Это с и л и ц и д ы. Так, при лабораторном получении кремния путем действия магния на оксид кремния наряду со свободным кремнием образуется и силицид магния (так как магний [redacted] этой реакции обычно берется [redacted] избытке):

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

$$Si + 2Mg = Mg_2Si$$

Образующуюся смесь продуктов реакции обрабатывают соляной кислотой, так что твердый остаток представляет собой чистый кремний:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

Силан

---

[1] Измерение было выполнено в 1932 г., когда за стандартную температуру была принята именно эта температура. В настоящее время стандартной считается температура 25 °C.

В отличие от метана силан — чрезвычайно реакционноспособное вещество. Выделяясь из солянокислого раствора, он воспламеняется на воздухе:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

(На самом деле при комнатной температуре силан не воспламеняется. Загорается образующийся в качестве примеси к силану еще менее устойчивый, чем он, дисилан, являющийся аналогом этана.)



1. Избытком серной кислоты обработали 1,44 г карбида алюминия. Какой газ и в каком объеме выделился?

2. Какими веществами можно подействовать на карбид кальция, чтобы получить ацетилен? Какое [redacted] них целесообразнее применить на практике?

3. Сколько карбида кальция (по массе) потребуется для получения 1000 л ацетилена (н. у.) при действии на него воды? [redacted] серной кислоты?

4Т. В реакции оксида кальция с углеродом получается оксид углерода (II), а не (IV), так как при проведении процесса
А) кислород в недостатке
Б) температура слишком высокая
В) температура слишком низкая
Г) CO — газ

5. Что будет содержаться в твердом остатке при получении кремния по описанной в параграфе реакции, если применять избыток SiO_2, а не Mg?

6Т. Силан более реакционноспособен, чем метан, так как
А) его плотность выше
Б) атом кремния меньше, [redacted] атом углерода
В) атом кремния больше, чем атом углерода
Г) температура кипения силана выше

7. Экзо- или эндотермична реакция окисления силана кислородом воздуха?

8*. Какое вещество более ядовито — метан или силан? Ответ обоснуйте.

9. Какое вещество более ядовито — аммиак или фосфин PH_3? Ответ обоснуйте.

10. Изобразите структурную формулу дисилана.

11*. Какое количество (по массе, естественно) мокрого песка получится при сгорании 1 г дисилана?

Глава 27

IIIA ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 27.1. Амфотерность



Гидратация ионов
Аквакомплексы
Гидроксокомплексы

В § 18.4 обсуждались свойства оксидов и гидроксидов, образованных химическими элементами 3-го периода, с точки зрения ионности связи между [redacted] соответствующего элемента и кислородом. Было показано, что сравнительно большие малозарядные ионы (Na^+, Mg^{2+}) образуют с кислородом [redacted] оксидах и гидроксидах ионные связи, которые обусловливают их осно́вный характер. В то же время с маленькими высокозарядными ионами (Cl^{7+}, S^{6+} и др.) у кислорода формируются ковалентные связи, что является причиной кислотного характера соответствующих оксидов [redacted] гидроксидов. Алюминий (Al^{3+}) занимает промежуточное положение, его оксид и гидроксид амфотерны.

Внимательно рассмотрите рисунок 24.3 (в гл. 24). Обратите внимание на огромную величину энергий гидратации. Сравните, например, теплоту гидратации иона алюминия Al^{3+} с теплотой такой высокоэкзотермической реакции, как горение алюминия:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 3350 \text{ кДж}$$

Вы видите, что теплота гидратации больше, чем тепловой эффект реакции. Это значит, что химические связи в гидратах не менее, а часто более прочны (их энергия выше),

чем обычные связи внутри молекул. Из этого следует, что в водном растворе свободные ионы не могут существовать, а находятся в виде гидратов. При этом если энергия гидратации велика, как в случае Al^{3+} (критическим значением является величина ~1000—1500 кДж/моль), то образуются **аквакомплексы** постоянного состава, часто с шестью молекулами воды вокруг каждого иона металла (т. е. с координационным числом КЧ = 6). Аквакомплексы ведут себя как кислоты. Например, в водном растворе какой-либо соли алюминия его аквакомплекс диссоциирует:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \Leftrightarrow [AlOH(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$

▲ Это же уравнение может быть записано и в форме:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \Leftrightarrow [AlOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

▲ А также

$$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$$

▲ Последнее уравнение — это уравнение реакции гидролиза в стандартной записи. Оно отличается от предыдущих на некоторое число молекул воды — растворителя, которые можно не записывать в уравнении реакций, как об этом мы уже говорили ранее. В то же время первые два идентичных уравнения отражают тот факт, что в водных растворах гидролизу подвергаются только те катионы, которые образуют прочные аквакомплексы.

При растворении алюминия в кислоте (в сильно кислой среде) получается катион в виде аквакомплекса :

$$2Al + 6H^+ + 6H_2O = 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2\uparrow$$

$$2Al + 6HCl + 6H_2O = 2[Al(H_2O)_6]Cl_3 + 3H_2\uparrow$$

Хлорид гексаакваалюминия

При постепенном прибавлении раствора щелочи происходит замена молекул воды в комплексе на гидроксильные группы (переход от аквакомплексов к **гидроксокомплексам**):

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^- = [AlOH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$$

$$[AlOH(H_2O)_5]^{2+} + OH^- = [Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_2O$$

$$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + OH^- = Al(OH)_3(H_2O)_3\downarrow + H_2O$$

Нейтральный гидроксид не растворяется в воде и выпадает в осадок.

При дальнейшем прибавлении раствора щелочи снова образуются ионы, но уже не катионы, а анионы, и осадок растворяется:

$$Al(OH)_3(H_2O)_3 + OH^- = [Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + H_2O$$

$$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + OH^- = [Al(OH)_5(H_2O)]^{2-} + H_2O$$

$$[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-} + OH^- = [Al(OH)_6]^{3-} + H_2O$$

Таким образом, амфотерность трехвалентного алюминия проявляется в возможности его существования в водном растворе в составе как катионов, так и анионов. Состав этих ионов зависит от кислотности среды. В школьном курсе принято для аниона использовать формулу $Al(OH)_4^-$.

Аквакомплексы и гидроксокомплексы — примеры комплексных соединений (см. § 25.3). В описанных комплексах связь между центральным атомом и окружающими его частицами (молекулами воды или гидроксид-ионами) практически ионная. Число окружающих групп — координационное число определяется геометрическим фактором — тем, сколько их помещается в ближайшем окружении иона.



1*. Что общего и отличного в ионной и ковалентной полярной химических связях?

2*. Какие соединения называются аквакомплексами? гидроксокомплексами?

3Т. Водный раствор сульфата алюминия имеет среду

А) щелочную В) нейтральную
Б) очень щелочную Г) кислую

4Т. Водный раствор алюмината натрия $Na[Al(OH)_4]$ имеет среду

А) щелочную В) очень кислую
Б) кислую Г) нейтральную

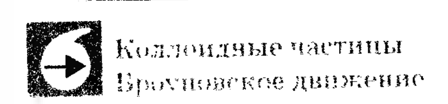
5. В состав каких катионов и анионов может входить алюминий в водных растворах?

▲ **6.** Напишите уравнение реакции между хлоридом алюминия и алюминатом натрия.

7. В этом параграфе приведено одно термохимическое уравнение реакции. Вычислите по нему теплоту образования оксида алюминия.

8. Чему равно координационное число алюминия в криолите Na_3AlF_6?

§ 27.2. Алюминий



Из химических элементов IIIA группы периодической системы лишь алюминий рассматривается ■ школьном курсе. О нем мы рассказывали в § 21.3. Здесь приведем некоторые дополнительные сведения.

Природным сырьем для получения алюминия служит его оксид Al_2O_3, который является основной составной частью минерала боксита. Как указывалось ■ § 21.3, алюминий получают из его оксида путем электролиза раствора оксида ■ расплавленном криолите $3NaF \cdot AlF_3$ при ~1000 °С (рис. 27.1, *а*).

▲ В качестве главной примеси боксит содержит оксид железа (III). Очистка оксида алюминия от оксида железа основана на амфотерности первого. В данном случае используется его способность растворяться ■ растворах щелочей:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = \underset{\text{Тетрагидроксоалюминат натрия}}{2NaAl(OH)_4}$$

или

$$Al_2O_3 + 2NaOH = \underset{\text{Алюминат натрия}}{2NaAlO_2} + H_2O$$

▲ Условия подбираются такими, чтобы слабо амфотерный оксид железа (III) с раствором щелочи не реагировал.

▲ Через полученный раствор алюмината натрия пропускается углекислый газ, при этом угольная кислота вытесняет более слабую, к тому же нерастворимую «алюминиевую кислоту» (если можно так назвать амфолит — гидроксид алюминия):

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3$$

▲ Следующей операцией является дегидратация гидроксида алюминия при нагревании:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

▲ Полученный оксид алюминия растворяется ■ расплавленном криолите.

Свойство солей алюминия подвергаться сильному гидролизу используется на практике для очистки потребляемой воды. В очищаемую воду вводят сульфат алюминия и небольшое количество гашеной извести или алюмината натрия, чтобы нейтрализовать образующуюся при гидролизе кислоту.

▲ В предыдущем параграфе мы приводили сокращенные ионные уравнения гидролиза ■ записывали их как обратимые процессы. Прибавление извести или алюмината делает гидролиз необратимым:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2AlOHSO_4 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O \text{ и т. д.}$$

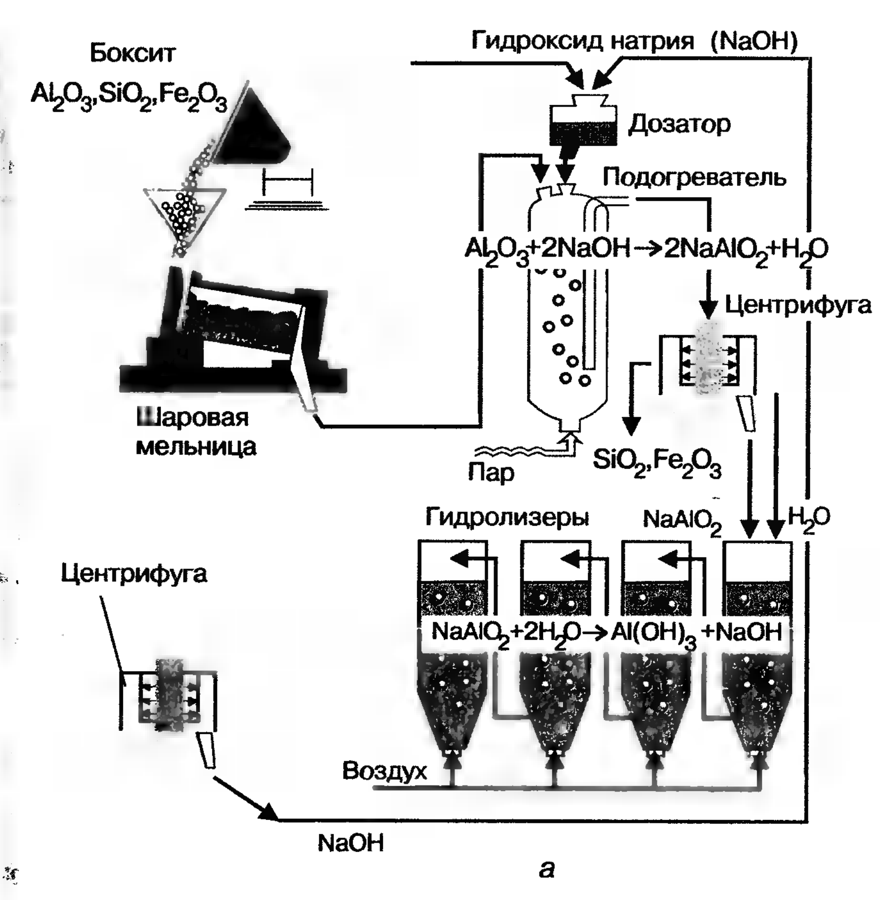


Рис. 27.1, а. *Схема производства алюминия. Подготовка сырья*

Необратимым процессом является и нейтрализация кислоты алюминатом:

$$H_2SO_4 + 2NaAlO_2 + 2H_2O = Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3\downarrow$$

В результате выделяется очень рыхлый объемистый осадок гидроксида алюминия сначала в виде коллоидных частиц с огромной суммарной поверхностью, которые затем слипаются и осаждаются, унося на себе адсорбированные из воды взвешенные частицы мути и бактерии. Таким образом вода осветляется и обеззараживается.

Коллоидными называют взвешенные в газе или жидкости частицы, имеющие размер от 1 до 100 нм. Их максимальный размер определяется возможностью участвовать в броуновском движении[1], т. е. в движении частиц под воздействием ударов молекул среды. Благодаря такому хаотичному движению маленькие частицы не оседают и остаются во взвешенном состоянии длительное время (рис. 27.2). Примерами коллоидных частиц могут служить твердые частицы дыма или жидкие частицы тумана в воздухе, капельки жира в молоке или взвешенный ил в речной воде

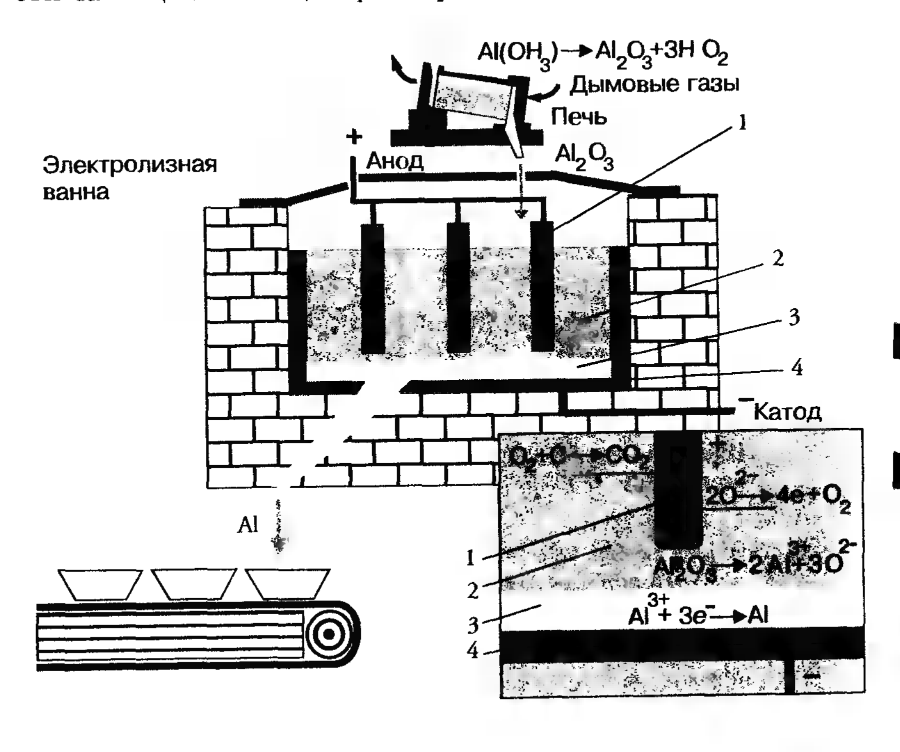


Рис. 27.1, *б. Схема производства алюминия. Процесс электролиза: 1 — графитовые электроды (анод), расходуемые под воздействием выделяющегося кислорода; 2 — оксид алюминия, растворенный в расплавленном криолите; 3 — расплавленный алюминий; 4 — графитовая футеровка (катод)*

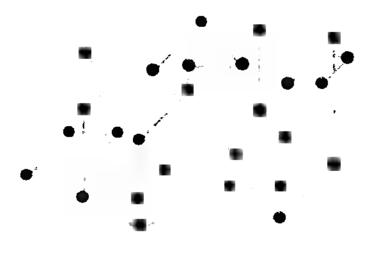


Рис. 27.2. *Схема броуновского движения частицы*

?

1*. В этом параграфе приведены два уравнения реакции оксида алюминия с гидроксидом натрия в растворе. Можно ли сказать, какое из этих уравнений «правильнее»?

2*. Вычислите массу сульфата алюминия, который требуется для очистки воды, если поверхность осадка (состоящего из кубических коллоидных частиц с ребром 10 нм) должна составить не менее 1 га. Плотность гидроксида алюминия примите равной 3 г/см^3.

3*. **МГУ96.** По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле $AlCl_3$ равны: r(Al—Cl) = 0,206 нм, r(Cl—Cl) = 0,357 нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

4*. **ММА96.** Какую минимальную массу 50%-ного раствора гидроксида натрия надо добавить к 6,84 г сульфата алюминия, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

5*. **ММА96.** Массовая доля алюминия в его сплаве с магнием 0,7. Какую массу сплава обработали концентрированным раствором щелочи, если при этом выделилось 20 мл водорода (н. у.)?

---

[1] Явление обнаружено английским ботаником Р. Броуном (1773—1858) в 1827 г.

7 Зак. № 433 Гузей

◆ 6*. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

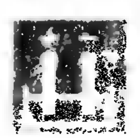
$$Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$
$$Al(OH)_3 \downarrow NaAlO_2$$

◆ 7*. ММА96. К избытку водного раствора сульфида натрия добавили небольшое количество иодида алюминия. Какие ионы находятся в растворе? Ответ подтвердите уравнением реакции.

◆ 8*. ММА96. Какой объем раствора карбоната натрия (C = 0,15 моль/л) следует добавить к 25 мл раствора сульфата алюминия (C = 0,02 моль/л) для полного осаждения ионов алюминия?

Глава 28

IA и IIA ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



§ 28.1. Щелочные и щелочноземельные металлы

Свойства щелочных металлов, т. е. химических элементов IA группы, были рассмотрены в главе 13 (8 класс), свойства кальция — элемента IIA группы — в § 21.4 (9 класс). Кроме того, в § 21.1 рассказано о ряде активности металлов, к которому мы возвращаемся в этой главе еще раз. Известные уже вам сведения и новые, которые будут сообщены в этой главе, указаны в таблице 28.1.

Таблица 28.1

Главы 13, 21	Глава 28
Электронное строение атомов щелочных металлов	Окраска пламени
Металлические свойства. Восстановительная способность	
Ряд активности	Электродные потенциалы. Ряд напряжений. Электролиз
Размер атомов	
Электронное строение простых веществ-металлов	
Физические свойства щелочных металлов	
Химические свойства щелочных металлов	

Главы 13, 21	Глава 28
Гидроксид натрия	
	Щелочноземельные элементы
Оксид и гидроксид кальция	Гидроксиды щелочноземельных элементов
Жесткость воды	

В дополнение к известным вам свойствам щелочных [redacted] щелочноземельных металлов укажем, что они окрашивают пламя [redacted] характерные цвета (табл. 28.2). Это свойство используется, в частности, [redacted] цветных фейерверках, бенгальских огнях, сигнальных ракетах и т. п. В лабораторной практике оно используется для идентификации соединений этих элементов. (Вы могли уже проделывать соответствующие опыты, описанные в гл. 14, лабораторный опыт 20.)

Таблица 28.2

Окраска пламени соединениями щелочных [redacted] щелочноземельных металлов

Металл IA группы	Окраска пламени	Металл IIA группы	Окраска пламени
Li	Карминово-красная	Be	Нет
Na	Желтая	Mg	Нет
K	Фиолетовая	Ca	Оранжево-красная
Rb	Синевато-красная	Sr	Карминово-красная
Cs	Синяя	Ba	Желтовато-зеленая

Кальций является представителем щелочноземельных металлов, которыми называются элементы IIA группы, но не все, а только начиная с кальция [redacted] вниз по группе: Ca, Sr, Ba, Ra. Это те химические элементы, оксиды которых («земли» — по старинной терминологии) взаимодействуют с водой, образуя щелочи.

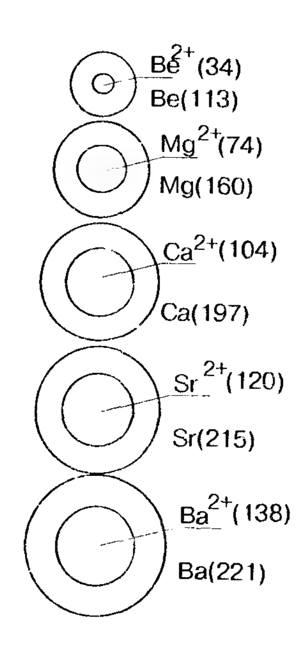


Рис. 28.1. *Размеры атомов и ионов элементов IIA группы. (В скобках радиусы ионов и атомов [redacted] пм.)*

Если характеризовать всю IIA группу, то следует сказать, что и здесь соблюдаются общие закономерности в изменении физических [redacted] химических свойств, связанные с увеличением размера атомов и образуемых ими ионов, при движении по группе сверху вниз (рис. 28.1).

На рисунке 28.2 сопоставлены размеры атомов и температуры плавления соответствующих металлов IIA группы. Как уже отмечалось для щелочных металлов в § 13.2, с увеличением размеров атомов ослабевает химическая связь между ними и кристалл разрушается при более низкой температуре. В то же время на примере магния можно видеть, что не только расстоянием между ядрами атомов в кристалле определяется прочность связи. Существуют и другие факторы, слишком сложные, чтобы обсуждать их здесь. Это предмет вузовского курса квантовой химии.

С увеличением размеров ионов проявляется та же закономерность в изменении свойств соответствующих оксидов и гидроксидов, которая обсуждалась в § 18.4: с увеличением размера иона ослабевают кислотные [redacted] усиливаются осно́вные свойства оксидов и гидроксидов.

Так, BeO [redacted] $Be(OH)_2$ — амфотерные соединения, MgO и $Mg(OH)_2$ проявляют только осно́вные свойства. Водный раствор гидроксида магния, хотя он и малорастворим, проявляет отчетливые свойства основания (например, окрашивает раствор фенолфталеина в малиновый цвет). А реагирующие с водой оксиды щелочноземельных металлов образуют более или менее хорошо растворимые [redacted] воде щелочи (табл. 28.3).

Таблица 28.3

Растворимость гидроксидов элементов IIA группы в воде

Гидроксид	Растворимость, г/100 г H_2O	Гидроксид	Растворимость, г/100 г H_2O
$Be(OH)_2$	$1 \cdot 10^{10}$	$Sr(OH)_2$	0,81
$Mg(OH)_2$	0,0006	$Ba(OH)_2$	3,89
$Ca(OH)_2$	0,16		



1Т. Размеры атомов щелочноземельных металлов в ряду Ca—Sr—Ba

А) уменьшаются
Б) увеличиваются
В) изменяются периодически
Г) не изменяются

2. Почему при увеличении размеров атомов уменьшается прочность химической связи между ними?

3*. РХТУ96. Растворили 3,9 г металлического калия в 200 мл воды. Какова концентрация полученного раствора в % масс.? Какой объем при н. у. займет газ, выделившийся при растворении?

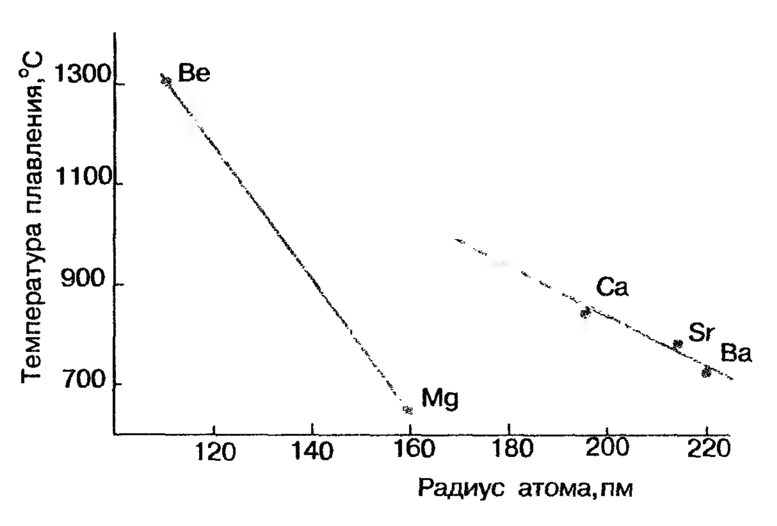


Рис. 28.2. *Температуры плавления металлов в зависимости от радиуса атомов*

4*. На основании данных таблицы 28.3 вычислите молярную концентрацию насыщенного раствора гидроксида магния, примите его плотность $\rho = 1$ г/см^3.

5*. Исходя из результата, полученного в предыдущей задаче, вычислите pH насыщенного раствора гидроксида магния.

6*. На основании данных таблицы 28.3 вычислите молярную концентрацию насыщенного раствора гидроксида кальция, примите его плотность $\rho = 1$ г/см^3.

7*. Исходя из результата, полученного в предыдущей задаче, вычислите pH известковой воды.

8*. Какова окраска фенолфталеина в насыщенном водном растворе гидроксида бериллия?

9. Во сколько раз растворимость в воде гидроксида бериллия меньше, чем гидроксида бария?

10. Напишите уравнения реакций гидроксида бериллия с кислотой и щелочью.

11Т. В сокращенном ионном уравнении реакции гидроксида бериллия с соляной кислотой сумма всех коэффициентов равна

А) 2 Б) 4 В) 6 Г) 8

12Т. В сокращенном ионном уравнении гидроксида бериллия с гидроксидом натрия (примите формулу бериллата натрия $Na_2[Be(OH)_4]$) сумма всех коэффициентов равна

А) 2 Б) 4 В) 6 Г) 8

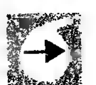
13*. МГУ97. Вычислите количество воды, в котором нужно растворить 18,8 г оксида калия для получения 5,6%-ного раствора КОН.

14*. ММА95. Смешали 50,0 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10,0% и 100 г гидрокарбоната натрия с массовой долей 5,0%. Вычислите массовые доли веществ в новом растворе.

15*. МПГУ96. К 780 мл 20%-ного раствора едкого натра (плотность 1,225 г/мл) прибавили 140 мл 10%-ного раствора едкого натра (пл. 1,115 г/мл). Определите массовую долю едкого натра в полученном растворе.

16*. ММА95. Смесь оксида натрия и оксида калия общей массой 6 г растворили в 100 г 15%-ного раствора КОН. На нейтрализацию полученного раствора затрачено 72,89 мл 20%-ной соляной кислоты (пл. 1,1 г/мл). Вычислите, во сколько раз одного оксида было в смеси больше по массе, чем другого.

§ 28.2. Ряд активности металлов



▲ Электродный потенциал

▲ Рассказывая о свойствах щелочных металлов и кальция, мы подчеркивали их высокую химическую активность, отмечали, что это самые а к т и в н ы е металлы. В § 21.1 (который, кстати, назван так же, как параграф, который вы сейчас читаете) было объяснено, что́ понимается под термином «активность металлов». Здесь мы остановимся на его количественной оценке.

▲ Кристалл металла можно рассматривать как совокупность положительно заряженных ионов, в поле которых движутся электроны (их движение описывается молекулярными орбиталями кристалла, см. § 13.2), как это схематически изображено на рисунке 28.3. Если кусочек такого металла опустить в воду, то часть положительно заряженных ионов перейдет в раствор (рис. 28.4). В результате раствор приобретет положительный заряд, а опущенный в него металл — отрицательный. Отрицательно заряженный металл будет притягивать положительные ионы из раствора. В зависимости от свойств металла равновесие между процессами перехода ионов из металла в раствор и обратно установится при определенной (различной для разных металлов) концентрации ионов в растворе. Иными словами, равновесие металл — раствор устанавливается при определенной разности электрических зарядов на границе металл — раствор. Эта разность зарядов описы-

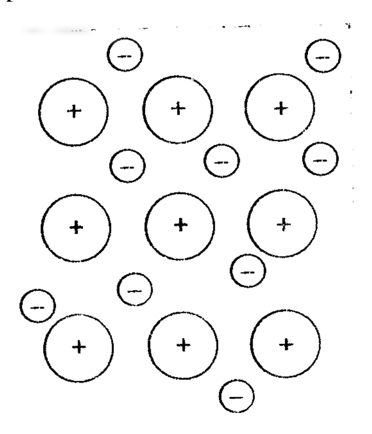


Рис. 28.3. *Схема электронного строения металла*

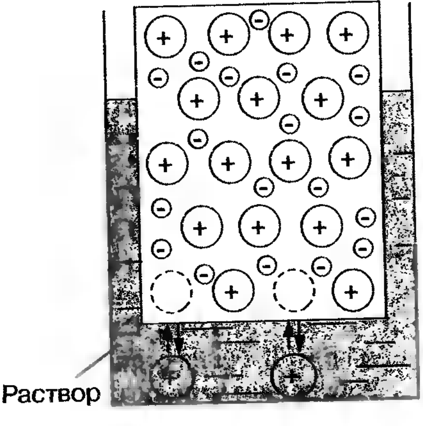


Рис. 28.4. *Схема возникновения электродного потенциала*

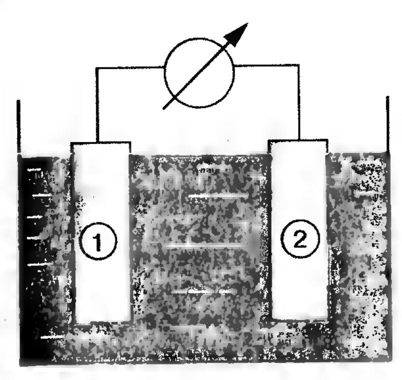


Рис. 28.5. *Схема измерения электродного потенциала: 1 и 2 — электроды*

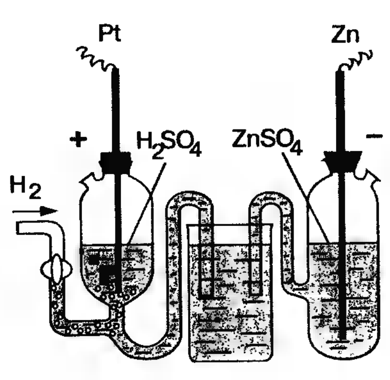


Рис. 28.6. *Схема прибора для измерения электродного потенциала цинка*

вается величиной так называемого э л е к т р о д н о г о п о т е н ц и а л а *E* (см. рис. 28.4). Чем более активен металл, тем больше ионов находится в равновесном с ним растворе, тем более отрицательное значение будет иметь *E*.

▲ Измерить электродный потенциал нельзя. Принципиальным экспериментальным препятствием служит необходимость введения в раствор второго электрода (рис. 28.5) — электрода сравнения, при контакте которого с раствором возникает свой электродный потенциал. Измерительный прибор (потенциометр) покажет *разность* между потенциалами исследуемого металла и электрода сравнения. Если условиться о едином электроде сравнения, то можно сопоставлять электродные потенциалы любых металлов[1].

▲ Стандартным электродом сравнения, для которого принято $E° = 0$, служит так называемый водородный электрод, в котором устанавливается равновесие между газообразным молекулярным водородом и ионами водорода H^+ в водном растворе:

$$H_{2,\text{газ}} - 2e^- \Leftrightarrow 2H^+_{\text{, р-р кислоты}}$$

[1] Как легко показать, разность электродных потенциалов, определенных так для двух металлов, не зависит от выбранного электрода сравнения.

Действительно. Пусть абсолютные (т. е. те, которые нельзя измерить) электродные потенциалы металлов *1* и *2* и электрода сравнения *X* равны E_1, E_2 и E_X соответственно. Тогда измеренные по стандартному электроду *X* потенциалы $E°_1 = E_1 - E_X$ и $E°_2 = E_2 - E_X$, а их разность $\Delta E° = E_1 - E_2$, как видно, не зависит от величины E_X. Поэтому было естественным принять $E_X = 0$ для стандартного электрода сравнения.

■ На рисунке 28.6 в качестве примера показана схема электрохимической установки для измерения электродного потенциала цинка, помещенного в раствор его соли. Электрод сравнения — водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор серной кислоты. В раствор пропускается ток водорода так, чтобы он насыщал платиновый электрод (платина хорошо растворяет водород).

▲ Ряд стандартных электродных потенциалов построен относительно водородного электрода. Металлы, стоящие в этом ряду (который называется также рядом активности, рядом электрохимической активности, рядом напряжений) левее водорода (с отрицательными электродными потенциалами), легче переходят в раствор, чем водород.

■ Обычно этот ряд изображается горизонтально, но он может быть и вертикальным. Выше (левее) всех в этом ряду находятся металлы IA и IIA групп периодической системы. Поэтому они вытесняют водород из раствора — точнее, восстанавливают ионы водорода. Например,

$$Ca + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2\uparrow$$

$$Ca - 2e^- = Ca^{2+}$$

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Перечитайте § 21.1.

Стандартные электродные потенциалы простых веществ

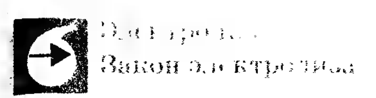
Вещество	Ион	$E°$, В	Вещество	Ион	$E°$, В
Li	Li^+	–3,04	Pb	Pb^{2+}	–0,13
K	K^+	–2,92	H_2	H^+	0
Ba	Ba^{2+}	–2,90	Cu	Cu^{2+}	0,34
Ca	Ca^{2+}	–2,87	Hg	Hg_2^{2+}	0,79
Na	Na^+	–2,71	Ag	Ag^+	0,80
Mg	Mg^{2+}	–2,37	Pt	Pt^{2+}	1,19
Al	Al^{3+}	–1,66	Au	Au^{3+}	1,50
Mn	Mn^{2+}	–1,18	S	S^{2-}	0,48
Zn	Zn^{2+}	–0,76	O_2	OH^-	0,40
Cr	Cr^{3+}	–0,74	I_2	I^-	0,54
Fe	Fe^{2+}	–0,44	Br_2	Br^-	1,09
Co	Co^{2+}	–0,28	Cl_2	Cl^-	1,36
Ni	Ni^{2+}	–0,25	F_2	F^-	2,87
Sn	Sn^{2+}	–0,14			



▲ 1*. Каков электрический заряд (число!) кусочка металла схематически изображенного на рисунке 28.3? 28.4?

▲ 2*. Электродный потенциал какого из двух металлов измеряется по схеме, изображенной на рисунке 28.5?

§ 28.3. Электролиз



Сильнейшим окисляющим, а также восстанавливающим действием обладает электрический ток. Мы уже неоднократно упоминали процесс электролиза, в результате которого происходит разложение вещества электрическим током. А так как можно создать огромные электрические напряжения, то путем электроокисления и электровосстановления соответствующих ионов можно подвергать электролитическому разложению любое вещество (дающее в растворе или расплаве ионы).

Рассмотрим процессы, происходящие на электродах, опущенных в раствор или расплав электролита.

На рисунке 28.7, *а* показана схема процесса, а на рисунке 28.7, *б* — электролизера — аппарата, в котором

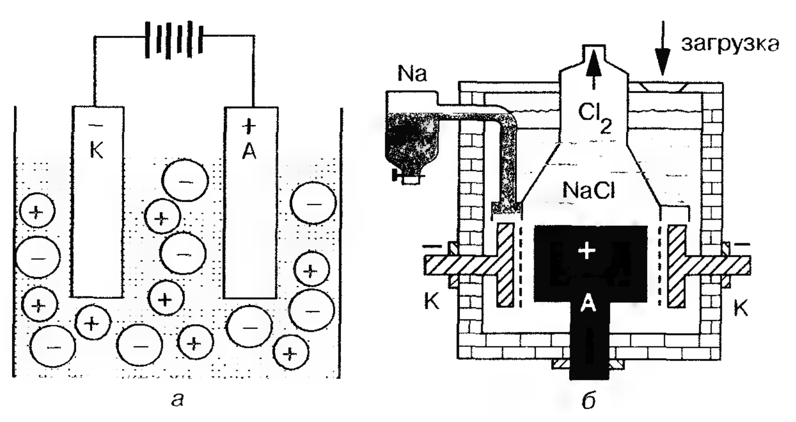


Рис. 28.7. *Схема электролиза расплава хлорида натрия (обозначения в тексте)*

проводят электролиз расплава хлорида натрия для получения металлического натрия (и в качестве побочного продукта — газообразного хлора). В электролитическую ванну опущены два электрода, соединенные с источником постоянного тока. Электрод, соединенный с отрицательным полюсом, называется **катодом** (K), а с положительным — **анодом** (A). В межэлектродном пространстве находится жидкий электролит. В данном случае — расплав хлорида натрия.

На заряженном отрицательно катоде будет происходить процесс разрядки (восстановления) положительно заряженных ионов — катионов натрия:

$$Na^+ + e^- = Na$$

Так как плотность металлического натрия меньше, чем его хлорида, он всплывает в катодном пространстве и наполняет приемник жидкого натрия (Na).

На отрицательно заряженном аноде происходит процесс разрядки (но на этот раз окисления) отрицательно заряженных ионов — анионов хлора:

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$$

По мере расходования ионов на электродах к ним подходят новые ионы соответствующего знака и тоже разряжаются. Создается направленное движение катионов к катоду и анионов к аноду.

Суммарно процесс может быть записан в виде уравнения электролиза:

$$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2Na + Cl_2$$

В качестве еще одного примера промышленного использования электролиза рассмотрим получение алюминия электролизом расплава его оксида в криолите (см. § 21.3). В этом случае происходят следующие электрохимические процессы:

на катоде (которым служит графитовая ванна, см. рис. 27.1)

$$Al^{3+} + 3e^- = Al$$

на аноде (которым служат графитовые электроды)

$$2O^{2-} - 4e^- = O_2\uparrow$$

При проведении электролиза в водном растворе необходимо учитывать возможность участия в электрохимическом процессе воды, точнее ее ионов H^+ и OH^-.

Если проводить электролиз не расплава, а водного раствора хлорида натрия, то очевидно, что в этом случае металлический натрий выделиться не может (он немедленно реагировал бы с окружающей водой). Поэтому на катоде происходит реакция

$$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$$

(Иногда, с учетом того что вода очень слабый электролит, этот процесс выражают уравнением

$$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-)$$

Таким образом, вместо металла выделяется водород.

Суммарный процесс электролиза водного раствора хлорида натрия:

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2Na^+ + 2OH^- + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

Именно этот процесс осуществляется в промышленности для получения хлора, едкого натра и в качестве побочного, но ценного продукта — водорода (рис. 28.8).

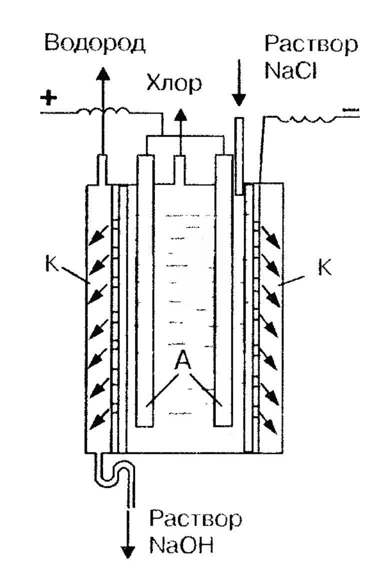


Рис. 28.8. *Принципиальная схема электролизера для получения гидроксида натрия, хлора и водорода электролизом водного раствора хлорида натрия*

Для анионов бескислородных кислот (например, для Cl^-, Br^-, S^{2-}) процессы на аноде и в расплаве и в водном растворе совпадают.

В случае электролиза растворов солей оксокислот на аноде выделяется кислород в результате окисления воды:

$$2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$$

Например, для водного раствора сульфата натрия суммарное (полное ионное) уравнение реакции электролиза:

$$2Na^{+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2Na^{+} + 2H_2\uparrow + SO_4^{2-} + O_2\uparrow$$

А сокращенное ионное записывается так:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Последняя запись формально выражает просто электролиз воды. Сама вода неэлектропроводна и электролизу не подвергается. Но [redacted] присутствии электролита... Рассмотренный пример электролиза — обычный способ получения водорода (иногда и кислорода) [redacted] научных лабораториях.

▲ При электролизе концентрированных растворов оксокислот или их солей на аноде окисляется анион. Так, например, получают соли хлорной кислоты в щелочном растворе:

$$ClO_3^- + 2OH^- - 2e^- = ClO_4^- + H_2O$$

▲ Естественно, что различные ионы разряжаются на электродах при разных напряжениях. Эти напряжения определяются электродными потенциалами, которые соответствуют напряжению окисления или восстановления данного иона в паре с ионом водорода H^+. Чем левее в ряду активности находится металл, тем большее напряжение необходимо, чтобы выделить этот металл из раствора.

Очевидно, что количество вещества, выделившегося на электроде, зависит от количества прошедшего через раствор (расплав) электричества.

В акте разряда одного однозарядного иона (например, Na^+, Cl^-) участвует один электрон. Для разряда 1 моль таких же ионов требуется число электронов, равное числу Авогадро — [redacted] $\cdot 10^{23}$. Такое число электронов содержится [redacted] 96 500 Кл[1] электричества. В этом и состоит суть *закона электролиза* Фарадея[2]. Зная количество электричества, прошедшего через раствор (т. е. зная силу тока и время), можно рассчитать количество выделившегося вещества.

[1] *Кулон* — количество электричества, проходящего по проводнику за 1 с при силе тока [redacted] 1 А. Напоминаем вам это сведение из курса физики.

[2] М. Фарадей (1791—1867) — английский физик, создавший учение об электромагнитном поле. Открыл законы электролиза [redacted] другие фундаментальные физические законы и явления. Это им предложен термин «ион», т. е. идущий.

Таким образом, для выделения 1 моль натрия из расплава его соли (или гидроксида) необходимо израсходовать 96 500 Кл. Для выделения 1 моль хлора необходимо израсходовать 2 · 96 500 Кл и т. д. (Чтобы вы могли составить себе представление об этом количестве электричества, приведем такой пример: при ударе [redacted] почву молнии с высоты 300 м расходуется 150—300 Кл электричества.)

1. Что такое электролиз?

▲ **2*.** На рисунке 28.7, *а* ионы натрия [redacted] хлорид-ионы нарисованы с соблюдением масштаба. Вспомните, как изменяется размер атома при движении по периоду в таблице Д. И. Менделеева слева направо и сопоставьте это с рисунком. Нет ли здесь противоречия?

3. Почему положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные — анионами?

▲ **4*.** Что является движущей силой направленного движения ионов к электродам [redacted] процессе электролиза?

5*. При проведении электролиза хлорида натрия (не раствора!) необходима температура выше 801 °С. Что это за температура?

6*. Электролиз расплава оксида алюминия [redacted] криолите проводится при температуре около 1000 °С. Какая химическая реакция происходит при этом на графитовом аноде? Что на самом деле образуется?

7. Какие процессы происходят на электродах при электролизе расплава хлорида кальция?

▲ **8.** Какое вещество выделяется на катоде при электролизе расплава бромида калия? А водного раствора этой соли?

9. Напишите уравнение реакции натрия с водой. Является ли она окислительно-восстановительной? Если да, то составьте электронно-ионное уравнение. Укажите окислитель и восстановитель. Если нет, то вспомните определение окислительно-восстановительных реакций.

10. Где в ряду активности металлов находятся металлы, которые [redacted] могут быть получены при комнатной температуре электролизом водных растворов их солей? Где в таблице Д. И. Менделеева находятся соответствующие химические элементы?

▲ **11*.** Может ли быть получен алюминий электролизом водного раствора его сульфата? Если да, то почему в промыш-

ленности подвергают электролизу не этот раствор, а раствор оксида алюминия в расплаве криолита? Если нет, то почему не реагирует с водой алюминиевая кастрюля?

12*. У катода или анода накапливается щелочь при электролизе водного раствора хлорида натрия?

13. Какое вещество выделяется на катоде при электролизе водного раствора серной кислоты? а на аноде?

14. Какое вещество выделяется на катоде при электролизе водного раствора гидроксида калия? а на аноде?

15*. Рассчитайте, какое количество кислорода получилось при электролизе водного раствора карбоната калия, если при этом на катоде выделилось 10 л газа. Какой это газ?

16Т. Водород не может быть получен электролизом водного раствора вещества

А) KI   Б) $CuSO_4$ В) H_2SO_4 Г) NaOH

17Т. Кислород может быть получен электролизом водного раствора вещества

А) KI   Б) $CuSO_4$ В) H_2S Г) C_2H_5OH

18Т. При наименьшем напряжении в водном растворе будет разряжаться катион

А) Fe^{2+} Б) Cu^{2+} В) Cr^{3+} Г) Ni^{2+}

19Т. При наибольшем напряжении в водном растворе будет разряжаться катион

А) Fe^{2+} Б) Cu^{2+} В) Cr^{3+} Г) Ni^{2+}

20Т. При электролизе воды для получения водорода и кислорода для повышения электропроводности раствора к воде следует добавить

А) NaCl   Б) KOH   В) $CuSO_4$ Г) глюкозу

21Т. На аноде не выделяется кислород при электролизе водного раствора вещества

А) Na_2SO_4 Б) Na_2S В) NaOH   Г) Na_2CO_3

22*. Что такое моль? (*Для забывших* — см. § 3.6.)

23. Сформулируйте закон электролиза Фарадея.

24*. **МГУ97.** При пропускании постоянного тока силой 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

Глава 29

d-ЭЛЕМЕНТЫ



§ 29.1. Общие свойства *d*-элементов

С *d*-элементами, т. е. химическими элементами, в которых каждый следующий электрон занимает одну из *d*-АО предпоследнего энергетического уровня, вы познакомились в § 21.5—21.8. (*Обязательно перечитайте § 21.5—21.6, в которых рассмотрено электронное строение атомов этих элементов и проявляемые ими валентности.*) Кроме того, в предыдущих главах при рассмотрении общих вопросов химии или химии отдельных элементов мы часто приводили примеры химических реакций с участием соединений этих элементов, в частности меди, серебра, цинка, хрома, марганца. А железу были целиком посвящены § 21.7—21.8. В этой главе мы постараемся несколько расширить ваши представления о свойствах *d*-элементов.

Итак, общим для *d*-элементов, или переходных[1] элементов, или элементов В-групп периодической системы (это всё синонимы) являются следующие положения.

1. Электронное строение этих элементов определяется последовательным заполнением *d*-АО, как показано на рисунке 29.1 на примере переходных элементов 4-го периода периодической системы. Напомним, что заполнение элект-

---

[1] «Переходными» *d*-элементы называются так, поскольку в их электронном строении осуществляется «переход» от А-элементов — металлов к А-элементам — неметаллам. Иногда в учебной литературе неправильно называют переходными химические элементы, которые образуют простые вещества — полупроводники (Si, Ge и др.), т. е. якобы занимают промежуточное, «переходное» положение между металлами и неметаллами. О различии между последними см. § 13.2 и 16.3.

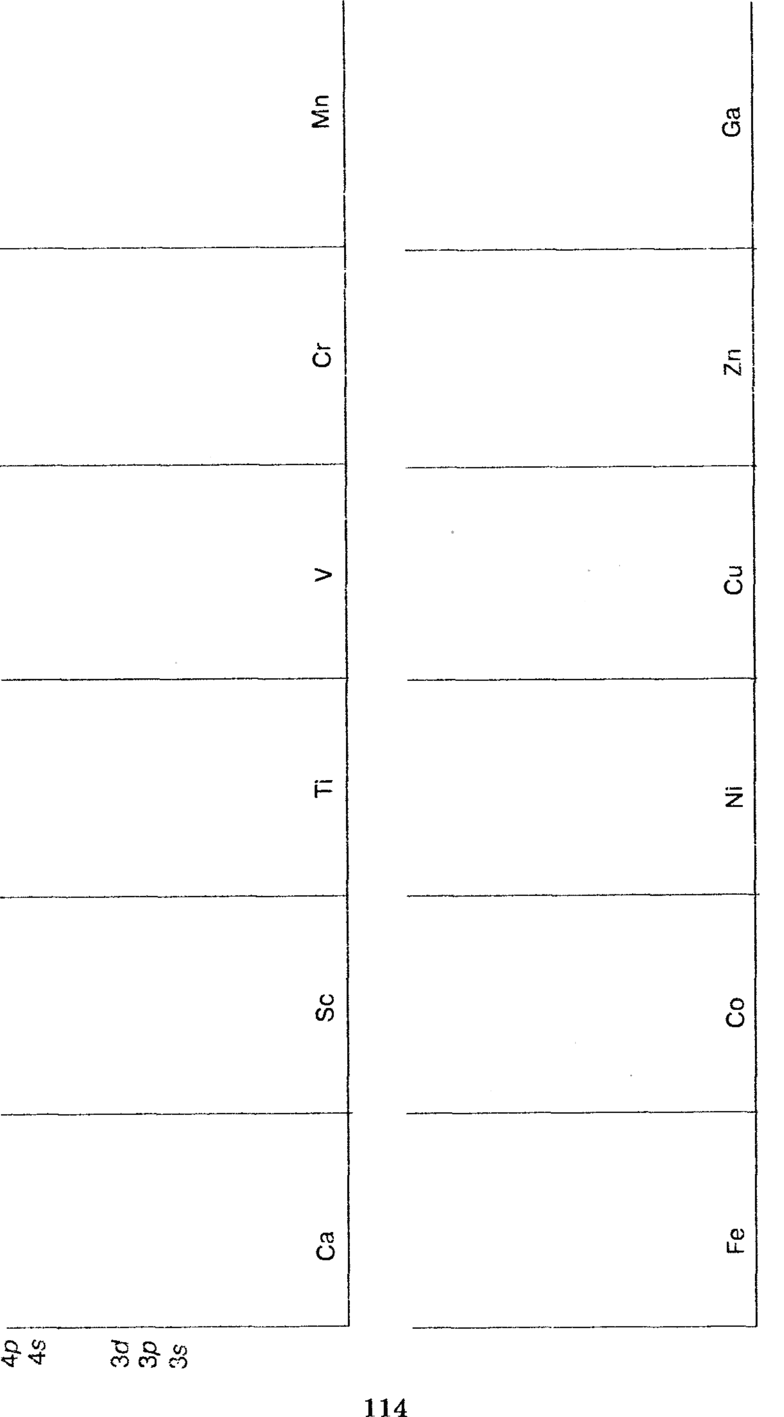


Рис. 29.1. *Энергетические диаграммы атомов d-элементов 4-го периода*

ронами атомных орбиталей определяется двумя ***противоположно*** действующими факторами. С одной стороны, притяжение ядра вынуждает электроны занимать АО с самой низкой энергией (в данном случае речь идет о 3*d*-АО). С другой стороны, вследствие взаимного отталкивания электронов они стремятся занять как можно более далекие друг от друга АО (здесь это 4*s*-АО). В каждом конкретном случае преобладает тот или другой фактор. Но предсказать, какой именно, мы не можем на школьном уровне знаний.

2. Валентными являются атомные орбитали: (*n*–1)*d*-, *ns*- и *np*- (в случае элементов 4-го периода это 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-АО), всего девять АО. Большое число валентных АО обеспечивает возможность образования большого числа химических связей (проявление разных валентностей) и тем самым обусловливает разнообразие соединений. Особенно склонны *d*-элементы к комплексообразованию.

3. Все простые вещества, образованные *d*-элементами, — металлы.



1Т. Переходным элементом является

А) Ag Б) Al В) Ca Г) Si

2*. На рисунке 29.1 изображены энергетические диаграммы двух атомов непереходных элементов. Каких? С какой целью они приведены?

3*. Из элементов В-групп 4-го периода укажите те, в атомах которых на внешние электроны сильнее действует притяжение ядра, чем отталкивание электронов, находящихся на 3-м энергетическом уровне.

4. Какие электроны (электроны на каких АО) и сколько являются валентными в атоме Ti?

5*. ММА95. Используя цинк, соляную кислоту и водный раствор сульфата железа (III), получите шесть веществ в чистом виде (не прибегая к электролизу). Напишите уравнения реакций.

6*. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:
железо → оксид железа (III) → сульфат железа (III) → гидроксид железа (III) → нитрат гидроксожелеза (III) → нитрат железа (III).

7*. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:
железо → хлорид железа (III) → гидроксид железа (III) → оксид железа (III) → железо → хлорид железа (II).

§ 29.2. IB группа

В таблице 29.1 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов IB группы — металлов меди Cu, серебра Ag и золота Au.

Таблица 29.1

Характеристики элементов IB группы

Элемент[1]	Строение валентного уровня	Радиус атома[2], пм	Энергия ионизации, эВ	Проявляемые валентности (степени окисления)	Температура плавления, °С
${}_{29}Cu$	$3d^{10}4s^14p^0$	128	7,7	I, II (+1, +2)	1083
${}_{47}Ag$	$4d^{10}5s^15p^0$	144	7,6	I (+1)	960,5
${}_{79}Au$	$5d^{10}6s^16p^0$	144	9,2	III (+3)	1063,4

Мы видим, что простые закономерности, наблюдаемые для элементов А-групп, здесь отсутствуют. Некоторые свойства, в частности важнейшее для нас — химическая активность, изменяются в противоположном направлении (*вспомните, как изменяется химическая активность щелочных металлов при движении по группе сверху вниз*), а именно — она понижается. Из элементов IB группы в ряду активности раньше всех стоит медь и позже всех — золото. Не случайно благородные, т. е. не корродирующие в земной атмосфере металлы, принадлежат 5-му и 6-му периодам (*найдите в таблице Д. И. Менделеева благородные металлы*).

Мы не будем здесь рассказывать о физических свойствах металлов группы и об их применении. Они хорошо

[1] Индекс внизу слева при символе химического элемента указывает заряд ядра его атома и, следовательно, число электронов в атоме. Он, естественно, равняется номеру элемента в таблице химических элементов Д. И. Менделеева.

[2] Еще раз напомним, что 1 нм = 1000 пм. В настоящее время для величин атомных масштабов происходит постепенный переход единиц измерения от нанометров к более удобным (нет десятичных знаков в числе) пикометрам.

известны. Подчеркнем только, что высокая электропроводность обеспечивает этим металлам ведущую роль в электротехнике. А чрезвычайно высокая химическая (следовательно, коррозионная) стойкость золота делает его незаменимым материалом для электрических контактов в электрических цепях современных электронных приборов (электронная аппаратура возвращаемого космического корабля содержит несколько килограммов золота).

Медь. Как и другие металлы IB группы, медь стоит в ряду активности правее водорода и поэтому не вытесняет его из кислот (не окисляется ионом H^+). Но реагирует с кислотами-окислителями:

$$Cu + 2H_2SO_{4,\ конц} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu + 4HNO_{3,\ конц} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cu - 2e = Cu^{2+} \\ 2 & NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O \end{array}$$

$$Cu + 2NO_3^- + 4H^+ = Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$+ 2NO_3^- \qquad + 2NO_3^-$$

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При действии щелочей на растворы солей меди выпадает осадок малорастворимого слабого основания голубого цвета — гидроксида меди (II):

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$$

Уже при не очень сильном нагревании это основание (как и все другие) разлагается на основный оксид CuO (черного цвета) и воду.

▲ И гидроксид меди, и оксид легко растворяются в растворе аммиака, так как при этом получается комплексное соединение ярко-синего цвета (образование которого может служить качественной реакцией на ион меди Cu^{2+}):

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

Катион тетраамминмеди (II)

Серебро. Как и медь, серебро стоит правее водорода в ряду активности и, как и медь, растворяется только в кислотах-окислителях — серной, азотной[1] и др. Уравнения соответствующих реакций вы можете написать сами, единственным отличием их от уравнений реакций с участием меди будет валентность серебра (I) (*загляните также в § 25.2*).

В отличие от гидроксида меди гидроксид серебра $AgOH$ (белого цвета) является сильным основанием (поэтому соли серебра не гидролизуются). Однако это очень неустойчивое соединение и разлагается на оксид и воду уже в процессе получения:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = \underset{\text{Бурый}}{Ag_2O\downarrow} + H_2O + 2NaNO_3$$

Из солей серебра отметим хорошо растворимый в воде нитрат серебра $AgNO_3$ и плохо растворимые хлорид $AgCl$ (белый), бромид $AgBr$ (желтоватый) и иодид AgI (коричневатый). Таким образом, галогенид-ионы могут служить реактивами на ион серебра.

Как и медь, серебро образует прочные аммиачные комплексы (только в отличие от меди с КЧ = 2). Поэтому и оксид, и хлорид серебра легко растворяются в растворе аммиака:

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

Однако в водном аммиаке не растворяются бромид и иодид серебра в отличие от хлорида.

Эти две соли используются в фотографическом процессе, так как разлагаются под действием света.

Соль, оставшаяся в участках фотоматериала (пленки, бумаги), на которые свет не попадал, извлекается с помощью «закрепителя» — раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$[1], с которым серебро образует более прочные комплексы, чем с аммиаком:

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^-$$

Золото. Характернейшим свойством золота является его химическая инертность. Этот металл не растворяется в кислотах, в том числе и в таких кислотах-окислителях, как концентрированные серная и азотная. Лишь «царская водка» (смесь концентрированных соляной и азотной кислот в отношении 3:1) действует на него:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

В этой реакции к окисляющему действию азотной кислоты прибавляется образование комплекса, понижающее концентрацию ионов Au^{3+} и смещающее тем самым равновесие реакции вправо.



1Т. 1 пм равен

А) 0,001 (10^{-3}) м В) 10^{-9} м
Б) 0,000001 (10^{-6}) м Г) 10^{-12} м

2Т*. 1 эВ — это

А) ионизационный потенциал
Б) единица количества электричества
В) 10^{-23} В
Г) энергия, которую приобретает электрон, пройдя разность потенциалов в 1 В

3Т. Энергия ионизации — это энергия

А) которая расходуется на превращение атома в ион
Б) отрыва одного электрона от нейтрального атома
В) выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому
Г) электроотрицательности атома

4*. Чему равна максимальная валентность, проявляемая химическим элементом, в соответствии с его положением в периодической системе элементов? Как это правило согласуется с валентностями элементов IB группы?

5. Составьте электронно-ионные уравнения реакций, происходящих при взаимодействии меди с концентрированной

---

[1] Обработав разбавленной азотной кислотой осколки сосуда Дьюара из разбитого термоса, вы можете иметь в качестве лабораторного реактива нитрат серебра.

Д. Дьюар (1842—1923) — английский физик и химик. В 1898 г. впервые получил жидкий водород. В том же году изобрел сосуд, названный его именем. Этот сосуд представляет собой колбу с двойными посеребренными изнутри стенками, из пространства между которыми выкачан воздух.

[1] Это соль тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$; ее молекула имеет то же строение, что молекула серной кислоты H_2SO_4, в которой один из атомов кислорода заменен на атом серы.

серной кислотой. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции.

6. Напишите уравнение реакции, происходящей при взаимодействии меди с разбавленной азотной кислотой. Кислота в этом случае восстанавливается до NO.

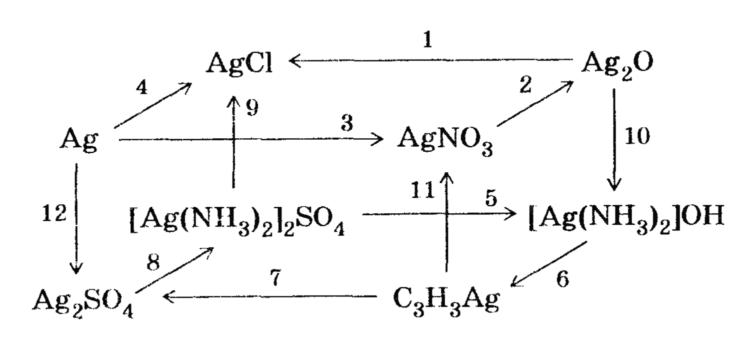
7. При постепенном приливании водного раствора аммиака к раствору сульфата меди (II) вначале выпал голубой осадок, который затем растворился с образованием раствора ярко-синего цвета. Напишите уравнения происходящих реакций.

8*. При постепенном приливании водного раствора аммиака к раствору нитрата серебра (I) вначале выпал осадок ... цвета, который затем растворился, образовав так называемый «аммиачный раствор оксида серебра». Напишите уравнения происходящих реакций.

9*. Чему равно КЧ серебра в его аммиачном и тиосульфатном комплексах?

10*. ММА96. С какими из перечисленных ниже веществ, находящихся в водных растворах, будет реагировать медь: хлорид алюминия, сульфат железа (III), метанол, хлороводород? Напишите уравнение реакции.

11*. МГУ96. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



12*. МГУ96. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cu_2O \rightarrow X_1 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow X_2 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow X_3 \rightarrow Cu_2O$$

Определите неизвестные вещества.

13. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Cu(OH)NO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2$$

§ 29.3. IIB группа

Из элементов этой группы мы рассмотрим только уже знакомый нам цинк.

Как вы знаете, это металл серебристо-белого цвета, практически не изменяющийся на воздухе. Найдите положение цинка в ряду активности металлов. Вы видите, что это один из активнейших металлов. Вместе с тем он обладает коррозионной стойкостью, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но плотной оксидной пленки, изолирующей цинк от контакта с кислородом воздуха и водой.

Как вам тоже известно, цинк вытесняет водород из кислот:

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

И снова известный вам факт — гидроксид цинка амфотерен, т. е. проявляет свойства и кислоты, и основания. Поэтому при постепенном приливании раствора щелочи к раствору его соли выпавший вначале осадок растворяется (полная аналогия с поведением алюминия):

$$ZnSO_4 + 2NaOH = \underset{\text{Белый}}{Zn(OH)_2\downarrow} + Na_2SO_4$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$



1. Где используется способность цинка вытеснять водород из кислот? Напишите уравнение соответствующей реакции.

2Т. Водород не выделяется в реакции цинка с водным раствором

А) NaOH Б) HCl В) HNO_3 Г) $H_2SO_{4,разб}$

3. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций, демонстрирующих кислотные и осно́вные свойства оксида цинка.

4. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций, демонстрирующих кислотные и осно́вные свойства гидроксида цинка.

5. Охарактеризуйте явления (напишите соответствующие ионные уравнения реакций), которые последовательно будут наблюдаться при постепенном приливании избытка раствора щелочи к раствору соли цинка, а затем избытка соляной кислоты к полученному раствору.

6*. Сравните наблюдаемые явления и соответствующие уравнения химических реакций, происходящих в процессе приливания, с одной стороны, раствора аммиака к соли меди и, с другой стороны, раствора щелочи к раствору соли цинка. В чем сходство и в чем различие? Что является причиной растворения осадка в каждом случае?

7*. **ММА96.** Через 50 мл раствора $Na_2[Zn(OH)_4]$ с концентрацией 0,05 моль/л пропустили 61,9 мл углекислого газа (100 кПа, 25 °С). Вычислите массу выпавшего осадка.

8*. **ММА96.** Через водный раствор тетрагидроксоцинката натрия пропускают постепенно бромоводород. Какие вещества могут одновременно находиться в системе (приведите пять возможных комбинаций)?

9. **МПГУ96.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$Zn \rightarrow ZnO \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2$$
$$\downarrow$$
$$Na_2[Zn(OH)_4]$$

10*. **ММА96.** В сплаве алюминия с цинком массовая доля более легкого металла равна 0,4. Какой объем водорода (30 °С, нормальное атмосферное давление) выделится при обработке 560 мг такого сплава избытком концентрированного раствора щелочи?

11*. **ММА96.** Массовая доля цинка в его сплаве с медью равна 25%. Какую массу 40%-ного раствора гидроксида натрия нужно взять для выделения меди из 150 мг этого сплава?

§ 29.4. Хром и марганец

Хром и марганец дают удобный пример показать, что свойства переходных элементов меняются вдоль периода непринципиально. Практически происходит лишь количественное изменение, связанное с изменением числа электронов на валентных АО.

Оба металла стоят в ряду активности левее водорода и вытесняют его из растворов кислот:

$$Cr + 2H^+ = Cr^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Mn + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2\uparrow$$

При добавлении раствора щелочи к полученным растворам образуются осадки оснований состава $M(OH)_2$[1]. Их особенностью является то, что они быстро окисляются кислородом воздуха и их можно получить только из растворов, освобожденных от кислорода и не контактирующих с воздухом.

При окислении гидроксидов $M(OH)_2$ получаются амфотерные гидроксиды $M(OH)_3$:

$$4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3$$
$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Им соответствуют амфотерные оксиды Cr_2O_3 и MnO_2.

Оксиды и гидроксиды этих элементов, находящихся в высших состояниях валентности (в высших степенях окисления), которые соответствуют номерам их групп, проявляют свойства кислотных оксидов и кислот соответственно.

Соли хромовой кислоты H_2CrO_4 — хроматы в кислой среде превращаются в дихроматы — соли дихромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$, которая уже упоминалась в § 25.4 как пример поликислоты, аналогичной пирофосфорной. В щелочной среде идет обратная реакция:

$$\underset{\text{Желтый}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \Leftrightarrow \underset{\text{Оранжевый}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \Leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Характерным свойством соединений хрома (VI) и марганца (VII) является их высокая окислительная способность, которая широко используется в лабораторной практике.

Приведем типичные уравнения реакций. Сначала укажем общее правило, которым нужно руководствоваться во всех случаях при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций: в кислой среде образуются катионы, в щелочной — анионы, в нейтральной среде — амфотерные соединения.

Начнем с реакций, протекающих в кислой среде. При этом заметим, что кислотность следует создавать кислотой, кото-

[1] М — стандартное обозначение катиона металла. Использовавшееся ранее обозначение Me теперь сохраняют для метильной группы CH_3.

рая сама не может участвовать в окислительно-восстановительной реакции, т. е. не обладает ни окислительными свойствами (как, например, HNO_3), ни восстановительными (как, например, HCl). В качестве такой кислоты, как правило, выбирают серную.

$$K_2Cr_2O_7 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow Cr^{3+} + I_2$$

1 | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7H_2O$

3 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- = 2\,Cr^{3+} + 7H_2O + 3I_2$$

$$+ 2K^+ \quad + 7SO_4^{2-} + 6Na^+ \quad + 2K^+ + 7SO_4^{2-} \quad + 6Na^+$$

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6NaI = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3I_2 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4$$

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$$

2 | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

5 | $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} = 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

$$+ 2K^+ + 3SO_4^{2-} + 10Na^+ \quad + 2K^+ + 3SO_4^{2-} \quad + 10Na^+$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5Na_2SO_3 = 2MnSO_4 + 3H_2O + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4$$

▲ При составлении уравнений реакций, протекающих в нейтральной среде, необходимо учитывать, что в левой части уравнений не должно быть ни ионов H^+, ни OH^-.

$$K_2CrO_4 + NaI + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + I_2\downarrow$$

1 | $2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 6e^- = 2Cr(OH)_3 + 10OH^-$

3 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 6I^- = 2Cr(OH)_3 + 10OH^- + 3I_2$$

$$+ 4K^+ \qquad + 6Na^+ \quad + 4K^+ \quad + 6Na^+$$

$$2K_2CrO_4 + 8H_2O + 6NaI = 2Cr(OH)_3\downarrow + 4KOH + 6NaOH + 3I_2\downarrow$$

Зеленый

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + SO_4^{2-}$$

2 | $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$

3 | $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 2MnO_2 + 8OH^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

$$2MnO_4^- + 7H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2 + 6H_2O + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

$$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

$$+ 2K^+ \qquad + 6Na^+ \quad + 2K^+ \quad + 6Na^+$$

$$2KMnO_4 + H_2O + 3Na_2SO_3 = 2MnO_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

Бурый

▲ В уравнениях реакций, протекающих в щелочной среде, ни слева, ни справа не должно быть ионов H^+.

$$K_2CrO_4 + NaI \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + I_2\downarrow$$

2 | $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_4^- + 4OH^-$

3 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 6I^- = 2Cr(OH)_4^- + 8OH^- + 3I_2$$

$$+ 4K^+ \qquad + 6Na^+ \quad + 4K^+ \qquad + 6Na^+$$

$$2K_2CrO_4 + 8H_2O + 6NaI = 2K[Cr(OH)_4] + 2KOH + 6NaOH + 3I_2\downarrow$$

Зеленый раствор

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + NaOH \rightarrow MnO_4^{2-} + SO_4^{2-}$$

2 | $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$

1 | $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

$$+ 2K^+ \quad + 2Na^+ + 2Na^+ \quad + 4Na^+ + 2K^+$$

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2NaOH = 2Na_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Изумрудно-зеленый



1. Напишите уравнение реакции хрома с кислотой.

2. Напишите уравнение реакции марганца с кислотой.

3. Напишите уравнения реакций оксида хрома (III) с кислотой и щелочью. В случае затруднения обратитесь к соответствующим реакциям оксида алюминия, реагирующего так же.

4. Напишите уравнения реакций гидроксида хрома (III) с кислотой и щелочью.

5. Напишите формулы высших оксидов хрома и марганца.

6*. В тексте параграфа сказано, что окислительная способность соединений хрома (VI) и марганца (VII) используется в лабораторной практике. А почему не в промышленности?

7. Как изменится окраска раствора дихромата калия при добавлении к нему раствора щелочи?

8*. Хромовая кислота в свободном виде не существует. Как вы считаете, почему?

9*. Больше или меньше 7 pH водного раствора хромата калия?

10. Больше или меньше 7 pH водного раствора дихромата калия?

11*. **ММА96.** К водному раствору нитрата хрома (III) добавляют постепенно концентрированный раствор гидроксида натрия. Какие вещества могут одновременно находиться в системе? Приведите 5 возможных комбинаций.

12*. **ММА96.** К 3,92 г сульфата хрома (III) добавили 2 г гидроксида калия. Какую массу гидроксида калия надо еще добавить, чтобы получить прозрачный раствор?

13*. **ММА96.** С каким из перечисленных ниже веществ, находящихся в подкисленных водных растворах, будет реагировать нитрит калия: дихромат калия, хлорид алюминия, этиленгликоль, сульфат железа (III)? Напишите уравнение реакции.

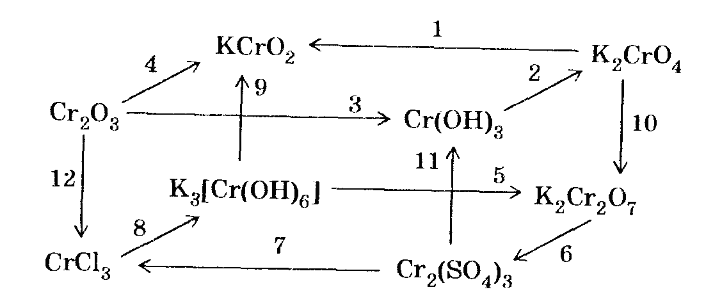
14*. **ММА96.** С какими из перечисленных ниже веществ, находящихся в водных растворах, будет реагировать дихромат калия в подкисленном растворе: сероводород, аммиак, нитрат меди, бензол? Напишите уравнение реакции.

15*. **ММА96.** С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать перманганат калия в подкисленном водном растворе: сульфат натрия, бромид аммония, фосфат кальция, этан? Напишите уравнение реакции.

16*. **МГУ96.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

$$Mn \rightarrow X_1 \rightarrow Mn(NO_3)_2 \rightarrow X_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow X_3 \rightarrow Mn$$

17*. **МГУ96.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Глава 30

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ



§ 30.1. Итоги

Попробуем очень кратко сформулировать, что́ же вы должны были узнать и, надеемся, узнали, закончив курс неорганической химии.

Со времен Д. И. Менделеева, начиная с издания в 1869 г. его знаменитого учебника «Основы химии» (рис. 30.1), курс неорганической химии строится на основе открытого им периодического закона, отражением которого является периодическая система химических элементов и соответствующая таблица. Современная форма таблицы Д. И. Менделеева приведена на первом форзаце настоящего учебника, а на рисунке 30.2 — 1877 г.

ОСНОВЫ

ХИМІИ

Д. Менделѣева,

профессора И. Спб. Университета

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ,

съ 151-мъ [redacted]

С-ПЕТЕРБУРГЪ

1869.

Рис. 30.1. *Титульный лист первого издания учебника Д. И. Менделеева «Основы химии»*

Периодический закон явился основой развития учения о химических элементах, о свойствах соединений и веществ. Он сыграл огромную роль [redacted] развитии химии как науки.

В настоящее время теоретической основой химии служит квантовая химия, которая дает возможность рассчитать свойства молекул и веществ, исходя из электронного строения атомов химических элементов, образующих данную молекулу или вещество. И таблица Д. И. Менделеева, являясь замечательным справочником по электронному строению атома, продолжает служить основой учебных курсов.

Наш курс также построен на этом принципе.

Мы показывали, что химические свойства того или иного элемента зависят от двух факторов: электронного строения атома, определяющего проявляемые им валентности (в значительной степени это количественный фактор), и размера атома, от которого зависит характер образуемых им химических связей (энергия, полярность) и, следовательно, свойства соответствующих веществ.

Мы подчеркивали, что чем больше радиус атома, тем менее прочные химические связи он образует, тем менее устойчивы и потому более реакционноспособны соответствующие соединения, что проявляется [redacted] их окислительно-восстановительной активности.

Покажем это на примере. При переходе от элемента к элементу сверху вниз по группе периодической системы размеры атомов А-групп увеличиваются, так как возрастает

ПЕРІОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННАЯ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

ГРУППЫ.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ряды.	R^2O	[redacted]	R^2O^3	RH^4 RO^2	RH^3 R^2O^5	RH^2 RO^3	RH R^2O^7	(R^2H). Водородныя соединен. (RO^4) Высшее кислор. соед.
1.	1 H	—	—	—				
2.	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3.	23 Na	24 Mg	27,3 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	
4.	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
5.	(63 Cu)	65 Zn	68 Ga	[redacted] ?	75 As	78 Se	80 Br	
6.	Rb 85	Sr 87	Yt [redacted]	Zr 90	Nb 94	Mo [redacted]	? 100	Ru 104, Rh 104, Pl 106, Ag 108
7.	(108 Ag)	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 J	
8.	Cs 133	Ba 137	La?138	Ce 139	Di?142?	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	
10.	—	—	Er 175	? 180	Ta 182	W 184	? 190	Os 193, Ir 195, Pt 197, Au 197
11.	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	—	—	
12.	—	—	—	Th 234	? 237	U 240	—	

Рис. 30.2. *Таблица химических элементов Д. И. Менделеева. Вариант 1877 г.*

9 Зак. № 433 Гузей

число энергетических уровней, занятых электронами. В результате прочность образуемых ими химических связей уменьшается. Поэтому бромная кислота $HBrO_4$ — более сильный окислитель, чем хлорная $HClO_4$. Селеновая кислота H_2SeO_4 — более сильный окислитель, чем серная H_2SO_4. (Если концентрированная серная кислота растворяет лишь серебро, то селеновая растворяет золото.) Точно так же фосфин PH_3 — более сильный восстановитель, чем аммиак NH_3.

От размера атомов зависит их способность образовывать атомные, ионные или молекулярные вещества. Размером атома определяется принадлежность атомного вещества к металлам или неметаллам.

Таблица Д. И. Менделеева позволяет проследить эти закономерности для всех химических элементов.

На схеме приводится «Классификация веществ» (с. 131) как обобщение пройденного вами материала по химии элементов и их неорганических соединений.

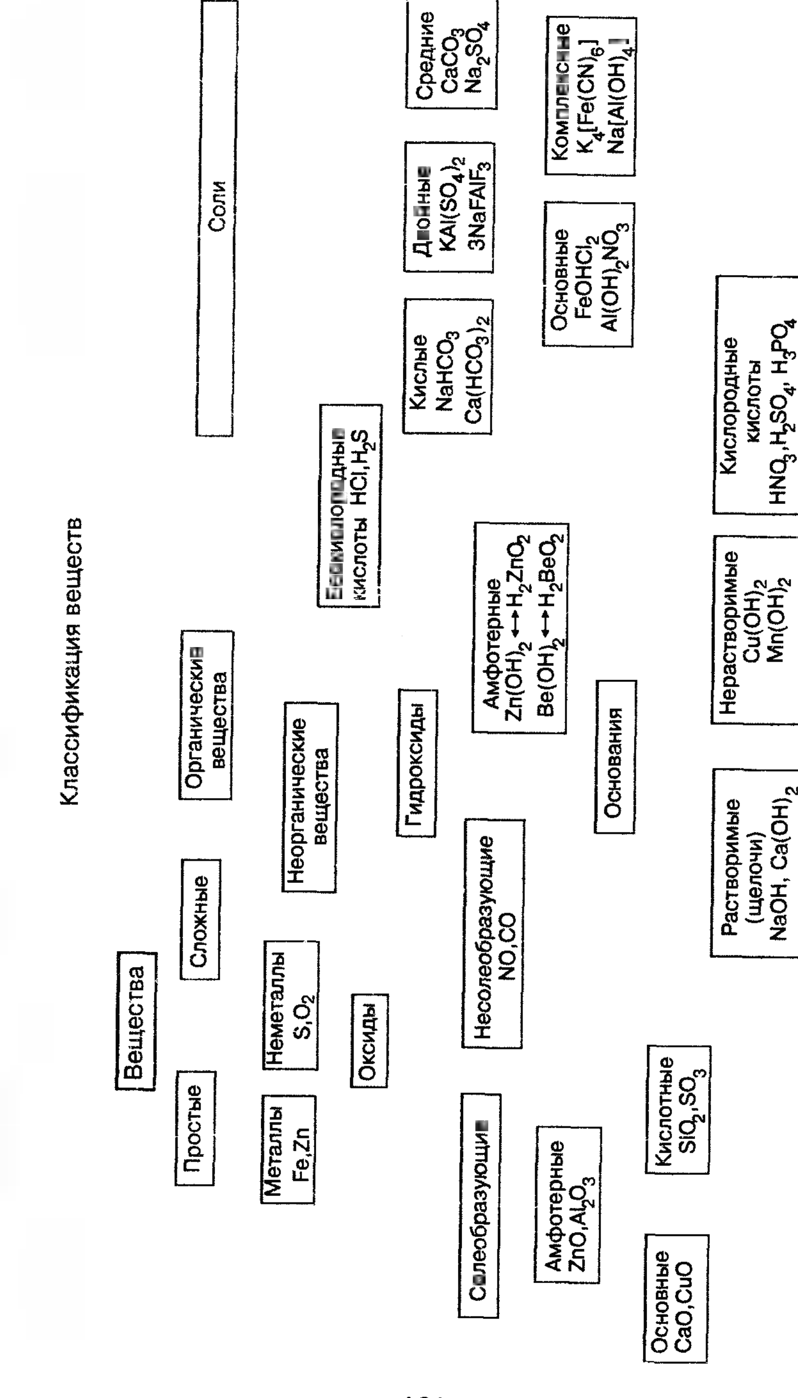
? 1*. Какое вещество является более сильным окислителем — PbO_2 или SnO_2?

2*. Какое вещество является более сильным восстановителем — SbH_3 или BiH_3?

§ 30.2. Комплексные задания

Мы завершаем наш учебник набором конкурсных заданий, которые предлагались при поступлении в вузы. Эти задания являются комплексными и с большим трудом могли бы быть отнесены к отдельному параграфу. Многие из этих заданий взяты из книги Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремина, В. А. Попкова «Химия для школьников старших классов и поступающих в вузы» (М.: «Дрофа», 1995), которую мы рекомендуем для тех, кто твердо решил поступать в вуз.

? 1*. **МГУ96.** Как, используя один реагент, различить CuO, ZnO, Cu, Zn? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.



2*. МГУ96. Как, используя один реагент, различить HBr, NaF, KOH, $AlCl_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

3*. МГУ96. По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле NF_3 равны: r(N—F) = 0,137 нм, r(F—F) = 0,213 нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

4*. МГУ96. Предложите способы получения алюминия и серы из сульфата алюминия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5*. МГУ96. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид хрома $CrCl_2$.

6*. МГУ96. Плотность смеси кислорода с озоном по водороду равна 18. Определите массовые доли газов в смеси.

7*. МГУ96. Напишите уравнения указанных ниже реакций, приведите схемы электронного или электронно-ионного баланса:

а) $SO_2 + HNO_{3,\,конц} \rightarrow$

б) $P_2S_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

8*. МГУ96. Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди (II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,02%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,18[1]), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества.

Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди (II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

9*. ММА95. Насыщенный при 0 °С раствор сульфата калия массой 100 г находится в равновесии с большим количеством твердого сульфата калия. На сколько граммов увеличится масса раствора при нагревании его до 50 °С? В 100 г воды растворимость сульфата калия равна: при 0 °С — 7,35 г, при 50 °С — 16,6 г.

10*. ММА95. Напишите уравнение реакции, протекающей между дихроматом калия и оксидом фосфора (III) в водном растворе.

[1] В случае, если при величине плотности единица измерения не указана, обычно подразумевается г/см^3.

11*. ММА95. Напишите уравнение реакции, протекающей между иодом и оксидом серы (IV) в щелочном растворе.

12*. ММА95. Напишите уравнение реакции, протекающей между бромидом меди (I) и концентрированной серной кислотой.

13*. ММА95. Выберите три вещества, с помощью которых можно получить серу, иод и хлорид калия.

14*. ММА95. При добавлении к водному раствору вещества А раздельно аммиака, сульфида натрия и нитрата серебра образуются белые осадки, причем два из них одинакового состава. Что представляет из себя вещество А?

15*. ММА95. Необходимо приготовить 1 кг 20%-ного раствора соли. Какая масса ее кристаллогидрата и воды потребуется для этой цели, если известно, что в 239,5 г этого кристаллогидрата соли содержится на 79,5 г больше, чем воды?

16*. ММА95. При обработке смеси карбоната и гидрокарбоната натрия общей массой 3,8 г избытком соляной кислоты выделилось 896 мл газа (н. у.). Установите молярный состав исходной смеси.

17. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$\begin{array}{l} NaCl \rightarrow HCl \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \\ \downarrow \\ Cl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe \end{array}$$

18. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe(OH)_3$$
$$FeCl_3 \rightleftarrows Fe \rightarrow FeCl_2$$

19. МПГУ96. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$FeS_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$$
$$S \rightarrow SO_2$$

20*. РХТУ96. Напишите уравнения реакций:

1) гидролиз Na_2SO_3

2) $KMnO_4 + KI \xrightarrow{KOH}$

3) $Fe + Cl_2 \xrightarrow{t}$

4) $NH_4NO_3 \xrightarrow{t}$

21*. **МГАТХТ91.** В раствор сульфата меди (II) (объем раствора 159,6 мл, массовая доля соли 15%, плотность раствора 1,20 г/мл) опускают цинковую пластинку массой 19,52 г. Рассчитайте массу (в граммах) пластины после осаждения на ней меди.

22*. **МГАТХТ96.** При обжиге 22 г сульфида неизвестного металла со степенью окисления (II) выделился газ, который может обесцветить раствор, содержащий 40 г брома. Определите металл.

23*. **РХТУ96.** Обработали 0,92 г смеси цинка и алюминия избытком серной кислоты. При этом выделилось 0,56 л (н. у.) газа. Установите состав исходной смеси металлов в % (масс.).

Глава 31

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ[1]

Практические занятия

Практическое занятие № 1
ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ КИСЛОТОЙ

Задание. На этом занятии вам предстоит провести процесс титрования раствора гидроксида натрия соляной кислотой.

Соблюдайте правила техники безопасности (п. 21, 24, 33).

Оборудование. Бюретка с маленькой воронкой, пипетка, два химических стакана, стеклянная палочка, лабораторный штатив, фарфоровая чашка, стеклянная воронка, спиртовка (горелка), спички.

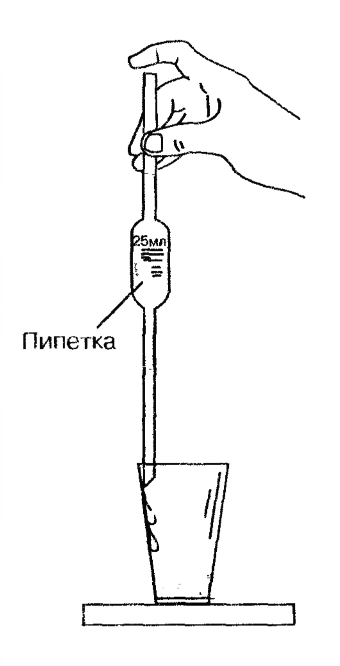
Вещества. Лакмусовая бумага, индикатор в капельнице (фенолфталеин, лакмус или универсальный индикатор), растворы соляной кислоты (0,1 *M*) и гидроксида натрия (0,1 *M*).

Выполнение работы

Приступая к выполнению задания, ознакомьтесь с устройством бюретки и пипетки и техникой работы с ними. Рассмотрите деления на бюретке и уясните, как вести отсчет объема жидкости. Обратите внимание на емкость пи-

---

[1] При выполнении практических занятий и лабораторных опытов пользуйтесь таблицей «Качественные реакции на катионы и анионы», приведенной в конце главы.



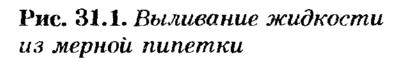


Рис. 31.1. *Выливание жидкости из мерной пипетки*

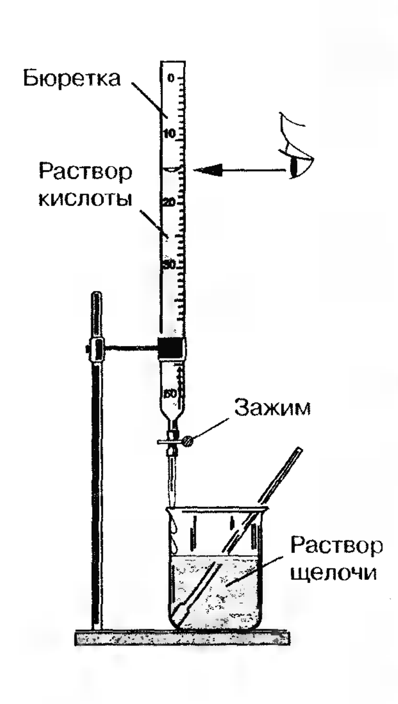


Рис. 31.2. *Прибор для титрования*

петки (отметку на трубке), вспомните правила обращения с ней, проведите тренировочный отбор и выливание жидкости с помощью пипетки (рис. 31.1).

Теперь приступите к работе.

1. Закрепите бюретку в штативе, наполните кислотой и отметьте уровень жидкости (рис. 31.2).

2. Наберите в пипетку раствор щелочи до метки.

3. Отмеренное количество раствора щелочи перенесите в стакан и добавьте несколько капель индикатора, перемешайте стеклянной палочкой.

4. Медленно откройте кран бюретки и осторожно, небольшими порциями приливайте кислоту в стакан с раствором щелочи, при этом непрерывно перемешивайте палочкой раствор в стакане (рис. 31.2). Как только заметите начало реакции нейтрализации (изменение окраски раствора в стакане), кислоту из бюретки прибавляйте по каплям до момента полной нейтрализации. Заметьте объем кислоты, израсходованный на титрование.

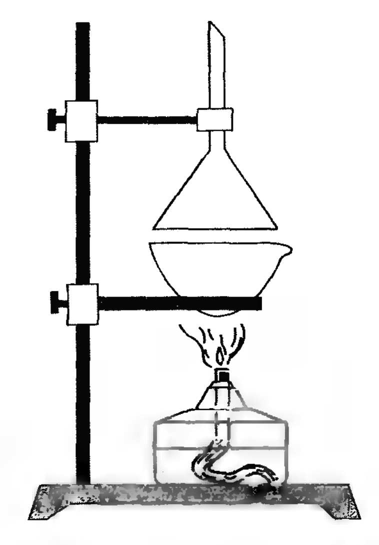


Рис. 31.3. *Выпаривание*

5. В сухой стакан налейте кислоту и раствор щелочи (но без индикатора), отмеренные в установленных объемах, и перемешайте их. Испытайте раствор лакмусовой бумагой. Если реакция будет щелочной, добавьте несколько капель кислоты. Затем выпарьте 3—4 мл раствора (рис. 31.3). Рассмотрите полученные кристаллы.

6. Составьте отчет о работе по следующей форме:

1) Для титрования отмеряю______________ мл раствора щелочи.

2) Индикатор_______________ в щелочной среде окрасился в ______________ цвет.

3) Конечная точка титрования (полная нейтрализация) наступила тогда, когда_______________ (индикатор) окрасился в _________________ цвет.

На титрование _________ мл раствора щелочи пошло ________ мл кислоты. Уравнение реакции нейтрализации: ____

4) Выпариваю 4—5 мл раствора. Полученные после выпаривания кристаллы имеют форму ______________________.

Практическое занятие № 2 (2 ч)
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОЗДУХЕ

Задание. На этом занятии вы должны определить количество кислорода в воздухе, используя реакцию окисления меди кислородом воздуха.

Оборудование. Пробирка с плотно входящей в нее резиновой пробкой, чашка (с водой на 2/3 объема), бюретка, штатив с лапкой, горелка (спиртовка), стальное перо.

Вещества. Медь в гранулах или порошке (восстановленная водородом), этанол.

Выполнение работы

1. В чистую сухую пробирку внесите 0,5 г мелкозернистой или порошкообразной меди и плотно закройте резиновой пробкой. Поддерживая пробирку в горизонтальном положении, распределите медь легким постукиванием по пробирке вдоль ее стенки от дна до середины.

2. Продолжая держать пробирку в горизонтальном положении, осторожно нагревайте ее, начиная от дна, последовательно частями и при легком постукивании до тех пор, пока медь полностью не почернеет или некоторая ее часть перестанет изменять свою окраску при нагревании. После этого нагревание прекратите и пробирку с окисленной медью оставьте для охлаждения.

3. Закрепите бюретку вертикально в штатив и наполните ее водой примерно на 2/3 объема так, чтобы в наконечнике ниже крана или зажима не осталось пузырька воздуха. Отметьте уровень воды в бюретке (N_1).

4. Остывшую пробирку с оксидом меди (II) опустите закрытым концом вниз в чашку с водой, под водой «ослабьте» пробку и осторожно приоткройте отверстие пробирки. Затем установите пробирку с водой так, чтобы уровень вошедшей в нее воды совпал с уровнем воды в чашке. В этом положении пробирку снова закройте пробкой. Извлеките пробирку из воды, переверните и поставьте в штатив.

5. Возьмите отрезок тонкой нитки, закрепите ее конец в расщепе стального пера и смочите спиртом. «Ослабьте» пробку в пробирке с окисленной медью и внесите в нее горящую нитку. Убедитесь в том, что оставшийся в пробирке газ не поддерживает горения.

6. Находящуюся в опытной пробирке воду перелейте без потерь в бюретку, отметив новый уровень воды в ней (N_2).

7. Путем вычитания второго показания бюретки из первого (начального) определите объем вошедшей в пробирку воды, а следовательно, и объем кислорода V_{O_2}, который пошел на окисление меди и содержался в воздухе, заполнявшем пробирку: $N_1 - N_2 = V_{H_2O} = V_{O_2}$.

8. Пробирку, в которой проводился опыт, заполните водой из бюретки до черты (до которой входит пробка) и в третий раз отметьте уровень воды в бюретке (N_3). Путем вычитания второго показания из третьего определите емкость пробирки. Следовательно, объем находящегося в ней воздуха до пробки равен $N_3 - N_2 = V_{возд}$.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Уровень воды в бюретке			Объем в пробирке в мл		Содержание кислорода в воздухе в %
1-й	2-й	3-й	кислорода	воздуха	

Рассчитайте содержание кислорода в воздухе по формуле:

$$V'_{O_2} = \frac{V'(\text{мл})}{V(\text{мл})} \cdot 100\%,$$

где V — объем пробирки и воздуха в ней до пробки, V' — объем вошедшей в пробирку воды, а значит, и объем кислорода.

Практическое занятие № 3 (2 ч)
УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА

Задание. В данной работе вам предстоит исследовать состав кристаллогидрата, предложенного преподавателем. Вы должны определить массу воды, удаляемой из него при нагревании, а также количество оставшейся безводной соли. Преподаватель сообщит вам массу 1 моль безводной соли, и вы сможете установить эмпирическую формулу данного соединения.

Соблюдайте правила нагревания и взвешивания (п. 27—30).

Оборудование. Лабораторный штатив с кольцом, фарфоровый треугольник, тигель или выпарительная чашка, весы с разновесами, горелка (спиртовка), стеклянная палочка или шпатель, тигельные щипцы, термометры (на 150 и 300 °С).

Вещества. Медный купорос, железный купорос, вода.

Выполнение работы

1. Подготовьте таблицу для записи результатов измерений и вычислений, как показано ниже, и заполняйте ее по ходу работы.

Масса тигля...

Масса тигля с кристаллогидратом...

Масса тигля с безводной солью после первого нагревания...

Масса тигля с безводной солью после второго нагревания...

Масса 1 моль безводной соли...

2. Поставьте чистый сухой тигель в фарфоровый треугольник, помещенный на кольце штатива. В течение 2—3 минут нагревайте тигель умеренным пламенем горелки (спиртовки).

3. Когда тигель остынет, перенесите его на весы и взвесьте с точностью до 0,01 г.

4. Насыпьте в тигель 5—6 г кристаллогидрата и взвесьте.

5. Поставьте тигель на треугольник и осторожно нагревайте его, пока из кристаллогидрата не будет удалена практически вся вода. Помните, что медный купорос теряет воду при 150 °С, а железный купорос при 300 °С. Выше этих температур нагревать нельзя, так как соли начинают разлагаться.

Для достижения равномерного нагревания кристаллогидратов их нужно постоянно перемешивать стеклянной палочкой или шпателем. Когда окраска соли полностью изменится, нагревание прекратите и дайте тиглю остыть.

6. После того как тигель остынет, перенесите его на весы и взвесьте.

7. Чтобы убедиться, что из кристаллогидрата удалена вся вода, снова нагрейте тигель в течение 4—5 минут. Охладите его и взвесьте. Если результат взвешивания будет

расходиться с предыдущим не более чем на 0,02 г, посоветуйтесь с преподавателем относительно необходимости дальнейшего нагревания и взвешивания тигля.

8. Вычислите массу безводной соли.

9. Рассчитайте массовую долю кристаллизационной воды в кристаллогидрате и напишите его формулу.

10. К безводной соли добавьте по каплям воду и наблюдайте, что происходит. Запишите уравнение реакции.

Практическое занятие № 4
РАСПОЗНАВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Задание. Вам предстоит распознать выданные вам образцы удобрений.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, тигельные щипцы, железная проволочка с петлей на конце, синее стекло, спиртовка (горелка), спички, карандаш по стеклу.

Вещества. Дистиллированная вода, кусочки древесного угля, растворы гидроксида натрия, хлорида бария, нитрата серебра, азотной кислоты.

Образцы минеральных удобрений.

№ 1 — натриевая селитра, № 2 — аммиачная селитра, № 3 — калийная селитра, № 4 — сульфат аммония, № 5 — простой суперфосфат, № 6 — хлорид калия.

Выполнение работы

1. Рассмотрите образцы предложенных вам трех удобрений. Отметьте их внешний вид.

2. Растворите порции удобрений в воде, при этом наблюдайте за быстротой их растворения.

3. Возьмите тигельными щипцами кусочек древесного угля, поместите на него немного исследуемого удобрения и внесите в пламя.

4. Проведите реакции образцов удобрений с предложенными реактивами (см. таблицу). Не забудьте подействовать на образовавшиеся осадки веществ азотной кислотой.

5. Наблюдайте за окраской пламени при прокаливании удобрений.

Практическое занятие № 6 (2 ч)
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

Задание. Рассчитайте относительную молекулярную массу углекислого газа по его плотности и уравнению Менделеева—Клапейрона.

Оборудование. Прибор для получения CO_2, технические весы, чистая и сухая колба с резиновой пробкой, мерный цилиндр, резиновое кольцо, термометр, барометр.

Выполнение работы

1. Отметьте уровень, до которого входит пробка в горло колбы.
2. Взвесьте колбу с пробкой на технических весах. Запишите результат взвешивания.
3. Наполните колбу оксидом углерода (IV), опустив газоотводную трубку от баллона или прибора для получения CO_2 до дна колбы.
4. Закройте колбу пробкой (пробка должна входить на ту же глубину, что и при взвешивании колбы) и снова взвесьте ее. Чтобы быть уверенным в том, что воздух из колбы полностью вытеснен и она целиком заполнена оксидом углерода (IV), взвесьте колбу, опустите в нее еще раз на несколько минут газоотводную трубку, введите газ и снова взвесьте колбу.

Повторяйте эту операцию до получения постоянной массы колбы. Запишите массу колбы с оксидом углерода (IV).

5. Определите емкость колбы, для этого наполните ее водой до пробки, затем измерьте объем вошедшей воды мерным цилиндром, запишите результаты.
6. Отметьте и запишите показания термометра и барометра во время опыта.

Форма записи наблюдений

Масса колбы (с пробкой) с воздухом — m_1 (г).
Масса колбы (с пробкой) с оксидом углерода (IV) — m_2 (г).
Объем колбы — V (мл).
Температура — t (°С).
Давление — p (кПа)

Обработка результатов

1. Приведите объем воздуха в колбе V к нормальным условиям ($T_0 = 273$ К, $p_0 = 101{,}3$ кПа) по формуле:

$$V_0 = \frac{VpT_0}{p_0T},$$

где V — объем колбы, p — атмосферное давление, T — температура комнаты (в К), p_0 — давление при н. у., T_0 — 273 К.

2. Вычислите массу воздуха m_3, который находился в колбе, зная, что масса 1 л воздуха при н. у. равна 1,29 г.
3. Вычислите массу водорода m_4 в объеме колбы, зная, что масса 1 л водорода при н. у. равна 0,09 г.
4. Вычислите массу оксида углерода (IV) m_{CO_2} в колбе:

$$m_{CO_2} = m_2 - (m_1 - m_3)$$

5. Вычислите плотность оксида углерода (IV) по водороду:

$$D_{H_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_4}$$

6. Определите относительную молекулярную массу оксида углерода (IV):

$$M_r = 2\,D_{H_2}$$

7. Найдите относительную погрешность результата опыта (в процентах):

$$\text{Погрешность} = \frac{M_{r(\text{теор})} - M_{r(\text{эксп})}}{M_{r(\text{теор})}}\,100\%$$

Практическое занятие № 7 (2 ч)
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ В ИЗВЕСТНЯКЕ

Задание. В этой работе вам предстоит провести реакцию разложения карбонатов, входящих в состав известняка, азотной кислотой и определить их содержание в образце горной породы.

Оборудование. Весы технические, коническая колба с боковым отводом, стеклянные трубки, резиновая пробка, резиновая груша, лабораторный штатив, вата.

10 Зак. № 433 Гузей

Таблица

Анализ результатов исследования

№	Название удобрения	Внешний вид	Раствори-мость в воде	Отношение к прокалива-нию на угле	Уравнения реакций			Окраска пламени
					со щелочью при нагревании	с хлоридом бария	с нитратом серебра	
1	Натриевая селитра							
2	Аммиачная селитра							
3	Калийная селитра							
4	Сульфат аммония							
5	Простой суперфос-фат							
6	Хлорид калия							

Практическое занятие № 5
РЕШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМАМ «ЭЛЕМЕНТЫ VIA И VA ГРУПП»

Задания. Используя свои знания о химических свойствах простых веществ и соединений, образованных элементами VIA и VA групп, вы должны:

1) распознать предложенные вам вещества;

2) осуществить ряд химических превращений;

3) написать уравнения проведенных реакций, указав признаки и условия их протекания.

Оборудование. Штатив с пробирками, шпатель, ступка с пестиком, пробиркодержатель, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Растворы нитрата аммония, сульфата натрия, серной кислоты — пробирки 1, 2, 3; растворы сульфата аммония, фосфата натрия, серной кислоты — пробирки I, II, III; растворы серной кислоты, хлорида бария, гидроксида натрия, нитрата серебра, гидроксид кальция, железо (гвоздь).

Выполнение работы

Каждый из вас получит вариант работы, включающий несколько заданий из указанного ниже.

1. Используя имеющиеся в вашем распоряжении реагенты, распознайте вещества.

а) В трех пробирках 1, 2, 3 находятся растворы нитрата аммония, сульфата натрия, серная кислота.

б) В трех пробирках I, II, III находятся растворы сульфата аммония, фосфата натрия, серная кислота.

2. Осуществите превращения:

а) хлорид аммония → аммиак → аммиачная вода;

б) серная кислота → сульфат натрия → сульфат бария;

в) медь ← медный купорос → гидроксид меди (II).

При выполнении опытов не забывайте соблюдать правила техники безопасности.

3. Составьте отчет о проделанной работе.

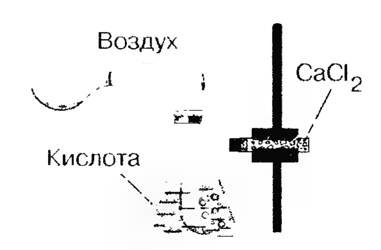


Рис. 31.4. *Прибор для определения содержания карбонатов в известняке*

Вещества. Образец известняка, раствор азотной кислоты (15%-ный), обезвоженный хлорид кальция.

Выполнение работы

1. Соберите прибор, как показано на рисунке 31.4; стеклянную трубку, присоединяемую к боковому отводу колбы, предварительно заполните обезвоженным хлоридом кальция (поглотителем паров воды), поместив его между двумя тампонами ваты.

2. Налейте в колбу около 75 мл азотной кислоты и закройте ее пробкой.

3. Взвесьте прибор, запишите его массу (m).

4. На чашу весов рядом с прибором положите несколько кусочков выданного образца известняка (массой около 6 г) и взвесьте прибор вместе с образцом (m_1). Вычислите массу известняка (m_2).

5. Приоткройте пробку с отводной трубкой и осторожно по стенке колбы опустите в нее кусочки взвешенного известняка, быстро закройте колбу.

6. После завершения реакции присоедините к отводной трубке резиновую грушу и медленно пропускайте через прибор воздух для вытеснения выделившегося в результате реакции углекислого газа.

7. Взвесьте прибор после окончания реакции (m_3).

8. Вычислите массу выделившегося оксида углерода (IV) (m_4).

9. Условно считая, что источником углекислого газа служит только карбонат кальция, вычислите его массу в навеске известняка (m_5).

10. Рассчитайте массовую долю (в %) карбоната кальция в навеске известняка.

Форма записи результатов исследования

Масса прибора с кислотой m =
Масса прибора с кислотой и известняком m_1 =
Масса известняка m_2 =
Масса прибора после опыта m_3 =

Масса выделившегося углекислого газа m_4 =
Масса карбоната кальция в известняке m_5 =
Массовая доля $CaCO_3$ ω =

Практическое занятие № 8
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Задание. На этом занятии вам предстоит определить вид жесткости воды и возможными способами устранить ее.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, спиртовка (горелка), спички.

Вещества. Жесткая вода: пробирка № 1 — с временной жесткостью, № 2 — с постоянной жесткостью, № 3 — с общей жесткостью, известковая вода, раствор карбоната натрия.

Выполнение работы

В выделенных вам образцах (№ 1 и 2 — вариант I, № 3 — вариант II) определите вид жесткости воды и устраните жесткость известными вам способами.

Результаты работы запишите в таблицу:

№ пробирки (колбы)	Вид жесткости	Ионные уравнения реакций

Практическое занятие № 9 (2 ч)
РЕШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМАМ: «ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ» и «ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ»

Задание. Используя знания о химических свойствах щелочных и щелочноземельных металлов и их соединений, вы должны

1) распознать выданные вам образцы веществ,

2) осуществить химические превращения,

3) получить по реакции обмена указанное учителем вещество,

4) написать уравнения выполненных реакций, указав признаки и условия их протекания.

Оборудование. Штатив с пробирками, штатив лабораторный с кольцом, фильтр, стеклянная воронка, стеклянная палочка, химический стакан, предметное стекло, горелка (спиртовка), спички, прибор для получения газов.

Вещества. Кристаллические хлориды натрия и кальция, карбонат кальция — пробирки I, II, III; растворы хлоридов натрия и аммония, гидроксида натрия — пробирки 1, 2, 3; соляная и серная кислоты, гидроксид натрия, карбонаты натрия, кальция (мел, мрамор) и калия, сульфаты натрия и магния, хлорид бария (все реагенты — 10%-ные растворы).

Выполнение работы

Каждому из вас предлагается вариант работы, включающий несколько заданий.

1. Составьте план проведения анализа выданных вам веществ с помощью имеющихся в вашем распоряжении реагентов. Распознайте вещества в пробирках 1, 2, 3 или I, II, III (см. «Вещества»).

Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

2. Осуществите превращения:

а) оксид кальция → хлорид кальция → карбонат кальция → гидрокарбонат кальция;

б) сульфат магния → карбонат магния → гидрокарбонат магния → хлорид магния.

Составьте ионные уравнения проведенных реакций.

3. Получите по реакции ионного обмена а) хлорид натрия, б) сульфат бария и выделите продукт реакции из смеси. Составьте ионные уравнения проведенных реакций.

При выполнении опытов не забывайте соблюдать правила техники безопасности.

Приведите в порядок рабочее место, составьте отчет о проделанной работе.

Практическое занятие № 10
ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Задание. Используя знания о химических свойствах оксидов солей, кислот и оснований, получите средние и кислые соли различными способами.

Соблюдайте правила безопасности в работе с кислотами и щелочами (п. 22, 25, 29). Будьте осторожны при обращении с нагревательными приборами.

Оборудование. Лабораторный штатив, штатив с пробирками, колбы конические (емкостью 100—150 мл), воронки для фильтрования, фильтры, стеклянные палочки, выпарительные чашки, стеклянные трубки (3—5 мм), прибор для получения газа, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Серная и соляная кислоты (10%-ные растворы), магний и железо (опилки), оксиды магния, меди (II) и железа (III), гидроксиды магния, меди (II) и железа (III), известковая вода и гидроксид бария (1%-ный раствор), хлорная вода, фенолфталеин, мрамор.

Выполнение работы

Каждому из вас предлагается один из четырех вариантов задания.

Вариант I — получение сульфата магния, исходя из а) магния, б) оксида магния, в) гидроксида магния.

Вариант II — получение хлорида железа (III), исходя из а) оксида железа (III), б) гидроксида железа (III). Получите хлорид железа (II) из железа и превратите его в хлорид железа (III) с помощью хлорной воды.

Вариант III — получение хлорида меди (II), исходя из а) оксида меди (II), б) гидроксида меди (II).

Вариант IV* — получение гидрокарбоната бария. Для выполнения этого задания налейте в пробирку 3—4 мл баритовой воды и пропустите в нее оксид углерода (IV) до полного «растворения» образовавшегося вначале осадка.

Напишите уравнения проведенных реакций.

Практическое занятие № 11
ОПЫТЫ ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ РЕАКЦИЯМ

Задание. Используя знания о химических свойствах основных классов неорганических веществ и их окислительно-восстановительных способностях, проведите опыты,

предложенные учителем, и объясните происходящие процессы. *Соблюдайте правила техники безопасности (№ 13, 14, 24).* Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Оборудование. Лабораторный штатив, штатив с пробирками, пипетка, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Оксид марганца (IV), концентрированные серная и соляная кислоты и их растворы (10%-ные), растворы гидроксида натрия (10%-ные), пероксида водорода (3%-ный), перманганата калия (0,5%-ный), хлорида или сульфата хрома (III) (5%-ные), иодида калия, сульфита натрия (10%-ные), бромная вода.

Выполнение работы

Опыт 1. Окисление соляной кислоты оксидом марганца (IV). *Работу проводите под тягой!*

В пробирку налейте около 2 мл концентрированной соляной кислоты и внесите немного оксида марганца (IV). Осторожно нагрейте. К отверстию пробирки поднесите бумажку, смоченную крахмальным клейстером с иодидом калия. Что вы наблюдаете? Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. Взаимодействие сульфита натрия с бромной водой. *Работу следует проводить под тягой!*

В пробирку налейте 1 мл бромной воды и постепенно добавляйте раствор сульфита натрия. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода

Опыт 3. В пробирку налейте немного раствора иодида калия и подкислите его серной кислотой. Прибавьте 3%-ный раствор пероксида водорода. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. В пробирку налейте 1,5—2 мл раствора пероксида водорода, затем добавьте оксид марганца (IV) (порция не более спичечной головки). Что вы наблюдаете?

Составьте уравнение реакции, учитывая, что оксид марганца (IV) в реакции не участвует, а лишь ускоряет ее.

Как называются такие вещества? Какое вещество в этой реакции окисляется, а какое восстанавливается? Сделайте обобщающий вывод об окислительно-восстановительных свойствах кислорода, входящего в состав пероксида водорода.

Опыт 5. В пробирку налейте 2 мл раствора перманганата калия, 1 мл раствора серной кислоты и с помощью пипетки добавьте по каплям раствор пероксида водорода. Объясните наблюдаемое.

Составьте уравнение проведенной реакции, при этом примите во внимание, что в результате реакции образовались, кроме сульфата марганца (II), сульфат калия, свободный кислород и вода. Коэффициенты подберите методом электронного баланса. Какую роль играл в этой реакции пероксид водорода?

Опыт 6. К 1 мл раствора хлорида или другой соли хрома (III) прилейте раствор гидроксида натрия до полного «растворения» выпавшего грязно-зеленого осадка (1—1,5 мл), затем прилейте 2 мл раствора пероксида водорода и смесь нагрейте до кипения. Наблюдайте за изменением ярко-зеленой окраски раствора на желтую.

Составьте уравнение проведенной реакции, принимая во внимание, что, кроме хромата натрия (Na_2CrO_4), образовались хлорид (или другая соль) натрия и вода. Коэффициенты подбирайте методом электронного баланса. Какое вещество в этой реакции окисляется, а какое восстанавливается? Какую роль играет здесь пероксид водорода? Сделайте обобщающий вывод относительно роли пероксида водорода в химических реакциях в зависимости от характера среды (щелочная, кислая, нейтральная) реакционной смеси.

Практическое занятие № 12
РЕШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ПО КУРСУ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Задания. На данном итоговом практическом занятии, используя знания о химических свойствах веществ изученных классов и отдельных их представителей, вы должны

1) осуществить превращения веществ,

2) распознать выданные вам образцы неорганических соединений.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, прибор для получения газов, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Оксид меди (II), мел или мрамор, растворы: серной и соляной кислот, гидроксидов калия и натрия, хлоридов железа (III) и меди (II), сульфата калия, хлорида натрия, сульфатов аммония и натрия, нитрата алюминия, иодида натрия, карбонатов натрия и кальция, силиката натрия, известковая вода.

Выполнение работы

Каждый вариант для индивидуальной работы может включать несколько заданий из нижеприведенного перечня.

1. Осуществите превращения:

а) оксид меди (II) → сульфат меди (II) → гидроксид меди (II) → хлорид меди (II);

б) $Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow K_3[Al(OH)]_6$

$$Al(OH)_3 \downarrow AlCl_3$$

в) карбонат кальция → оксид углерода (IV) → карбонат кальция → гидрокарбонат кальция;

г) оксид кальция → хлорид кальция → карбонат кальция → углекислый газ.

2. Распознайте вещества в следующих наборах:

а) растворы хлорида железа (III) и гидроксида натрия, соляная кислота;

б) растворы хлорида меди (II) и гидроксида калия, серная кислота;

в) растворы хлорида натрия, сульфатов аммония и натрия;

г) растворы иодида натрия, сульфата натрия, карбоната натрия;

д) растворы силиката и сульфата натрия, карбонат кальция.

В отчете о работе опишите наблюдения и составьте ионные уравнения проведенных реакций.

Лабораторные опыты

Опыт 1
УДАЛЕНИЕ ПЯТЕН ИОДА С ТКАНЕЙ

Задание. Удалите пятно иода с ткани, используя для этого качественную реакцию на иод.

Оборудование. Стеклянная пластина (предметное стекло) или фарфоровая чаша, стеклянная трубочка или пипетка, нож.

Вещества. Кусочек белой хлопчатобумажной ткани, иодная настойка или иодная вода, клубень картофеля, вода.

Выполнение опыта

Смочите кусочек ткани водой, положите его на стекло и нанесите с помощью стеклянной трубочки (или пипетки) каплю иодной настойки или иодной воды. Положите кусочек ткани с пятном иода между двумя дольками картофеля, тщательно протрите ткань. Что вы наблюдаете? Опишите происходящее явление. Сделайте вывод.

Опыт 2
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ХЛОРИД-, БРОМИД-, ИОДИД-ИОНЫ

Задания. 1. Распознайте хлорид, бромид, иодид натрия (калия), используя качественные реакции на галогенид-ионы.

2. Напишите сокращенные ионные уравнения проведенных реакций, укажите цвет осадков.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Образцы растворов хлорида, бромида, иодида натрия (калия) в пробирках с номерами, азотная кислота, нитрат серебра (1%-ный раствор).

Выполнение опыта

Из каждой пронумерованной пробирки отлейте небольшие порции растворов в отдельные пробирки и добавьте реактив на исследуемые вещества. Что вы наблюдаете? Вывод оформите в виде таблицы:

Таблица

№ пробирки	Сокращенное ионное уравнение реакции	Признаки реакции
1		
2		
3		

Опыт 3
ОКИСЛЕНИЕ БРОМИД- И ИОДИД-ИОНОВ ХЛОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Задания. 1. Проведите реакцию между солями галогеноводородных кислот и хлором в присутствии бензина.

2. Напишите уравнения проведенных реакций. Сделайте вывод о сравнительной активности галогенов и их растворимости в воде и органическом растворителе.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы бромида и иодида калия, хлорная вода, бензин.

Выполнение опыта

В одну пробирку налейте раствор бромида калия, в другую — раствор иодида калия. В обе пробирки добавьте по нескольку капель бензина, а затем хлорной воды. Перемешайте содержимое пробирок. Отметьте изменение окраски слоя органического растворителя.

Опыт 4
ГИДРОЛИЗ СУЛЬФИДОВ

Задания. 1. Исследуйте среду водного раствора сульфида натрия.

2. Напишите ионные уравнения проведенной реакции.

3. Сделайте вывод о силе сероводородной кислоты.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Кристаллический сульфид натрия, синяя или красная лакмусовая бумага, дистиллированная вода.

Выполнение опыта

Несколько кристалликов сульфида натрия растворите в воде (*под тягой!*). Внесите в раствор синюю или красную лакмусовую бумагу. Отметьте окраску раствора и определите реакцию среды.

Опыт 5
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Задания. 1. Для получения кислорода из пероксида водорода проведите реакцию его каталитического разложения.

2. Напишите уравнение проведенной реакции, объясните наблюдаемые явления.

Оборудование. Штатив с пробирками, шпатель, лучинка, спички.

Вещества. Раствор пероксида водорода (3%-ный), оксид марганца (IV).

Выполнение опыта

Налейте в пробирку 2 мл раствора пероксида водорода и внесите в него немного порошка оксида марганца (IV). Что вы наблюдаете? Исследуйте выделяющийся газ с помощью тлеющей лучинки. Какова роль оксида марганца (IV) в этой реакции?

Опыт 6
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ (IV)

Задания. 1. Осуществите превращения:

$$Na_2SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3$$

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками, прибор для получения оксида серы (IV).

Вещества. Дистиллированная вода, синий лакмус (раствор), сульфит натрия, концентрированная серная кислота.

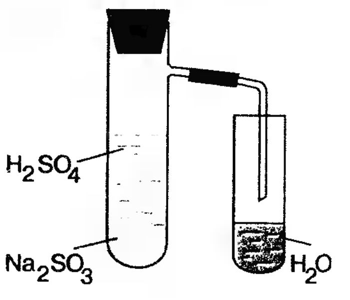


Рис. 31.5. *Получение оксида серы (IV) и сернистой кислоты*

Выполнение опыта

Соберите прибор, изображенный на рисунке 31.5. В пробирку с отростком внесите примерно 1 г сульфита натрия и добавьте 2—3 мл конц. серной кислоты (*опыт проводите под тягой!*). Закройте отверстие пробирки пробкой с отводной трубкой. Образовавшийся газ пропустите через воду, в которую добавьте 2—3 капли синего лакмуса. Как изменяется окраска раствора? Почему?

Опыт 7, *а*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Задания. 1. Осуществите превращения согласно схеме:

$$\begin{array}{ccc} & \uparrow +MOH & \\ \xleftarrow{M(OH)_2+} & H_2SO_4 & \xrightarrow{+M} \\ & \downarrow +M_xO_y & \end{array}$$

2. Напишите уравнения проведенных реакций, укажите условия их протекания.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Растворы серной кислоты, гидроксидов натрия и меди (II), лакмуса (фиолетовый), цинк, железо, оксид железа (III), оксид меди (II).

Выполнение опыта

Используя имеющиеся реактивы, осуществите превращения, указанные в схеме задания 1. Что вы наблюдаете?

Опыт 7, *б*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Задания. 1. Осуществите превращения

$$\begin{array}{ccccc} CuSO_4 & \leftarrow & H_2SO_4 & \rightarrow & ZnSO_4 \\ & & \downarrow & \searrow & \\ & & BaSO_4 & & CO_2\uparrow + H_2O \end{array}$$

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.
3. Сделайте вывод о силе серной кислоты.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Растворы серной кислоты, карбоната натрия, хлорида бария, оксид меди (II), цинк.

Выполнение опыта

Используя имеющиеся реактивы, осуществите превращения, указанные в задании 1. Что вы наблюдаете?

Опыт 8

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА СУЛЬФАТ-, СУЛЬФИТ-, СУЛЬФИД-ИОНЫ

Задания. 1. Проведите качественную реакцию на сульфат-, сульфит-, сульфид-ионы.

2. Напишите сокращенные ионные уравнения проведенных реакций.

3. Сделайте вывод о качественных реакциях на сульфат-, сульфит-, сульфид-ионы.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфида, сульфита и сульфата натрия, хлорида бария, соляная кислота.

Выполнение опыта

В три пробирки налейте по 2 мл растворов сульфида, сульфита и сульфата натрия и добавьте в каждую из них несколько капель хлорида бария. К образовавшимся осадкам добавьте соляную кислоту. *Опыт лучше проводить под тягой!* Что вы наблюдаете? *Осторожно понюхайте выделяющиеся газы.*

Опыт 9
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ СО ЩЕЛОЧАМИ (КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ИОН АММОНИЯ)

Задания. 1. Проведите качественную реакцию на соли аммония.

2. Напишите ионные уравнения реакции хлорида аммония с гидроксидом натрия.

3. Сделайте вывод о качественной реакции на ион аммония.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Растворы хлорида аммония, гидроксида натрия, красная лакмусовая бумага.

Выполнение опыта

В пробирку внесите 5—7 капель раствора хлорида аммония и прибавьте столько же раствора гидроксида натрия. Нагрейте содержимое пробирки до кипения.

В выделяющиеся пары́ внесите лакмусовую бумагу. Отметьте изменение окраски лакмуса и запах выделяющегося газа.

Опыт 10
ВОЗГОНКА ХЛОРИДА АММОНИЯ

Задания. 1. Проведите возгонку хлорида аммония и исследуйте продукты реакции.

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Простая стеклянная (или хлоркальциевая) трубка, штатив с лапкой, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Кристаллический хлорид аммония, фиолетовая лакмусовая бумага, вода.

Выполнение опыта

В стеклянную трубку поместите кристаллический хлорид аммония, укрепите ее наклонно в лапке штатива и нагрейте. В оба конца трубки введите смоченные водой лакмусовые бумажки. Что вы наблюдаете?

Опыт 11
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТА, ГИДРОФОСФАТА И ДИГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ

Задания. 1. Сравните растворимость фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция в воде.

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками, стеклянные палочки.

Вещества. Фосфат, гидрофосфат и дигидрофосфат кальция (порошки), растворы фосфорной кислоты и гидроксида кальция, вода.

Выполнение опыта

1. В три пробирки внесите небольшие порции порошков фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция, прилейте воды и размешайте стеклянной палочкой. Объясните наблюдаемое.

2. К раствору гидроксида кальция прибавьте по каплям раствор фосфорной кислоты при перемешивании. Объясните, чем вызвано помутнение раствора и последующее растворение осадка.

Опыт 12
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Задания. 1. Определите среду растворов NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4.

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия, фиолетовая лакмусовая бумага.

Выполнение опыта

В три пробирки налейте по 2—3 мл растворов NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 и внесите в каждую пробирку лакмусовую бумагу. Что вы наблюдаете? Объясните наблюдаемое.

закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с известковой водой. Что вы наблюдаете? Какой вывод можно сделать?

Опыт 16
ГИДРОЛИЗ КАРБОНАТОВ И СИЛИКАТОВ

Задания. 1. Определите среду (реакцию) растворов:
а) карбонатов и гидрокарбонатов,
б) силикатов.
2. Проведите реакцию полного гидролиза:
а) карбоната,
б) силиката.
3. Опишите ваши наблюдения и составьте ионные уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы силиката натрия, хлорида аммония, сульфата алюминия, карбоната, гидрокарбоната натрия, лакмусовая бумага (фиолетовая или красная).

Выполнение опыта

1а. На лакмусовую бумагу нанесите по капле растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. Отметьте изменение окраски лакмусовой бумаги и определите реакцию среды. Почему гидрокарбонат натрия подвержен гидролизу в меньшей степени, чем карбонат натрия?

1б. Таким же образом испытайте раствор силиката натрия красной лакмусовой бумагой и определите реакцию среды.

2а. В пробирку внесите 5—7 капель раствора сульфата алюминия и столько же раствора карбоната натрия. Наблюдайте образование студенистого осадка и выделение углекислого газа.

2б. К раствору силиката натрия прибавьте при перемешивании раствор хлорида аммония. Наблюдайте выделение кремниевой кислоты и аммиака.

Опыт 17
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

Задания. 1. Осуществите превращения:

$$\begin{array}{ccccc} CO_2 & \longleftarrow & CaCO_3 & \longrightarrow & CO_2 \\ \downarrow\uparrow +H_2O & & \downarrow\uparrow & & \\ ? & & Ca(HCO_3)_2 & & \end{array}$$

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Прибор для получения оксида углерода (IV), пробирка.

Вещества. Кусочки мрамора, соляная кислота, известковая вода, синяя лакмусовая бумага.

Выполнение опыта

1. Зарядите прибор для получения углекислого газа (рис. 31.7) и заполните газом пробирку.
2. Опустите в пробирку с собранным газом влажную синюю лакмусовую бумажку. На что указывает изменение окраски лакмусовой бумажки?
3. Налейте в пробирку 2 мл известковой воды и пропустите через нее углекислый газ до образования белого осадка, продолжайте пропускать газ до полного «растворения» осадка.

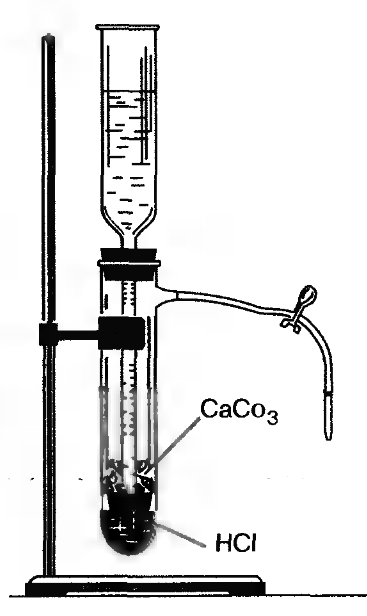


Рис. 31.7. *Прибор для получения углекислого газа*

Опыт 18
ВЫТЕСНЕНИЕ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА (IV) КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЕЕ СОЛЕЙ

Задания. 1. Сравните силу кремниевой и угольной кислот.
2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

Опыт 13
АНАЛИЗ АЗОТНЫХ [redacted] ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Задания. 1. Используя знания о физических и химических свойствах, распознайте сульфат аммония и суперфосфат.

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Кристаллический сульфат аммония, порошок суперфосфата (в пакетиках с номерами), растворы хлорида бария, азотной кислоты [redacted] гидроксида натрия, вода.

Выполнение опыта

Используя имеющиеся в вашем распоряжении реактивы, исследуйте образцы сульфата аммония и суперфосфата.

Опыт 14
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

Задания. 1. Сравните среду растворов карбоната и гидрокарбоната натрия.

2. Проведите термическое разложение гидрокарбоната натрия и исследуйте продукты реакции.

3. Напишите уравнения проведенных реакций.

4. Сделайте вывод о свойствах гидрокарбонатов щелочных металлов.

Оборудование. Штатив с кольцом, штатив с пробирками, фарфоровый тигель, микрошпатель, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Кристаллический гидрокарбонат натрия, растворы карбоната [redacted] гидрокарбоната натрия, соляная кислота, дистиллированная вода, фенолфталеин.

Выполнение опыта

1. [redacted] две пробирки внесите по 5—7 капель растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. В каждую пробирку добавьте по капле фенолфталеина и отметьте окраску растворов. Оставьте их как контрольные.

2. В тигель насыпьте, используя микрошпатель, гидрокарбонат натрия и прокаливайте на пламени газовой горелки [redacted] течение 3—5 мин.

3. После остывания тигля налейте в него около 3 мл дистиллированной воды, перемешайте палочкой и полученный раствор разлейте [redacted] две пробирки. [redacted] одну из них внесите 3—4 капли раствора соляной кислоты, наблюдайте выделение пузырьков углекислого газа. В другую пробирку внесите одну каплю фенолфталеина и сравните полученную окраску раствора с окраской [redacted] контрольных пробирках. Определите, какая соль образовалась при термическом разложении гидрокарбоната натрия.

Опыт 15
КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАРБОНАТ-ИОН

Задания. 1. Докажите, что выданный вам образец соли содержит карбонат-ион.

2. Напишите ионные уравнения проведенной реакции.

Оборудование. Штатив с пробирками, прибор для опыта (рис. 31.6), лучинка.

Вещества. Образец карбоната магния или гидрокарбоната натрия, соляная кислота, известковая вода.

Выполнение опыта

Соберите прибор (рис. 31.6). Поместите [redacted] него выданный образец соли и подействуйте на него соляной кислотой,

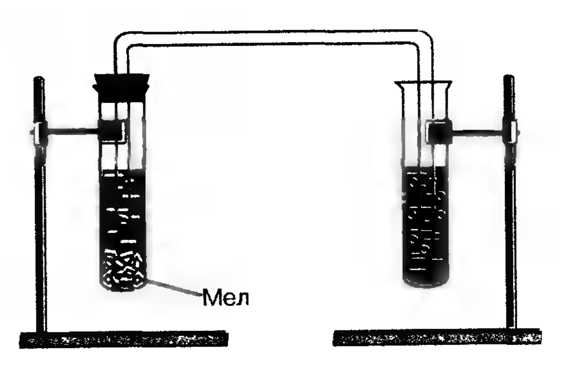


Рис. 31.6. *Проведение качественной реакции [redacted] карбонат-ион*

3. Сделайте вывод: какая из кислот — кремниевая или угольная — более сильный электролит?

Оборудование. Прибор, заряженный на получение углекислого газа.

Вещества. Раствор силиката натрия, соляная кислота, кусочки мрамора.

Выполнение опыта

Через раствор силиката натрия пропустите ток оксида углерода (IV). Наблюдайте образование кремниевой кислоты.

Опыт 19
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Задание. Изучите свойства жидкого стекла.

Оборудование. Полоска фильтровальной бумаги, горелка (спиртовка), тигельные щипцы, спички.

Вещества. Насыщенный раствор силиката натрия.

Выполнение опыта

Пропитайте полоску фильтровальной бумаги жидким стеклом. Высушите над пламенем горелки, а затем внесите в пламя. Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 20
РАСТВОРЯЕТСЯ ЛИ СТЕКЛО В ВОДЕ?

Задания. 1. Исследуйте растворимость стекла [redacted] воде.

2. Объясните происходящий [redacted] опыте процесс [redacted] напишите уравнение соответствующей химической реакции.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, ступка с пестиком, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Кусочки стекла, раствор фенолфталеина, вода.

Выполнение опыта

Тщательно разотрите в фарфоровой ступке несколько кусочков стекла. Порошок внесите [redacted] пробирку, прилейте 2—3 мл воды [redacted] одну каплю фенолфталеина. Что вы наблюдаете?

Опыт 21
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

Задания. 1. Осуществите превращения:

$$AlCl_3 \Rightarrow Al(OH)_3 \Rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$$

$$\Downarrow$$

Гексагидроксоалюминат натрия

$$Al_2(SO_4)_3$$

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

3. Сделайте вывод [redacted] способах получения, характере и свойствах гидроксида алюминия.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хлорида алюминия, серной кислоты, гидроксида натрия.

Выполнение опыта

Используя имеющиеся реактивы, осуществите превращения, указанные в задании 1.

Опыт [redacted]
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Задания. 1. Исследуйте среду растворов солей алюминия.

2. Сделайте вывод о силе гидроксида алюминия.

3. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками, стеклянная палочка.

Вещества. Растворы сульфата [redacted] хлорида алюминия, сульфида аммония, лакмусовая бумага (синяя, фиолетовая).

Выполнение опыта

1. На синюю (фиолетовую) лакмусовую бумагу нанесите стеклянной палочкой по капле раствора сульфата или хлорида алюминия. Сделайте вывод о реакции среды.

2. К 7—8 каплям раствора сульфата алюминия прилейте несколько капель раствора сульфида аммония (до образования осадка).

Для определения состава осадка разделите его на две части, поместив каждую [redacted] отдельную пробирку, и прилейте

при перемешивании до полного растворения: в первую пробирку — раствор соляной кислоты, во вторую — раствор гидроксида натрия.

Опыт 23
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Задания. 1. Получите гидроксид алюминия и изучите его адсорбционную способность.

2. Напишите ионные уравнения проведенной реакции.

Оборудование. Штатив с пробирками, лабораторный штатив с кольцом, стеклянная воронка, стеклянная палочка, бумажный фильтр.

Вещества. Растворы сульфата или хлорида алюминия, гидроксида натрия, чернила, дистиллированная вода.

Выполнение опыта

1. Используя имеющиеся в вашем распоряжении реактивы, получите гидроксид алюминия.

2. Осадок отфильтруйте и промойте дистиллированной водой.

3. Подставив под воронку с полученным осадком чистую пробирку, пропустите через осадок раствор чернил, приливая его по стеклянной палочке. Почему обесцвечивается раствор?

Опыт 24
РАСПОЗНАВАНИЕ ПО ОКРАСКЕ ПЛАМЕНИ СОЛЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Задание. Распознайте по окраске пламени хлориды натрия и калия.

Оборудование. Графитовый стержень (прокаленный), или железная проволока (длиной 10 см), или ложечка для сжигания веществ, или стальное кольцо, впаянное в стеклянную палочку, горелка, спички, синий светофильтр (стекло).

Вещества. Образцы хлоридов калия и натрия (под номерами), дистиллированная вода.

Выполнение опыта

Смочите в дистиллированной воде графитовый стержень (или другое приспособление для определения окраски пламени), прикосните его к исследуемой соли и внесите в бесцветное пламя горелки. Наблюдайте окраску пламени. Прокалите графитовый стержень и снова проведите указанную выше операцию с использованием другой соли.

Сделайте вывод о составе исследованных вами солей:

Образец № 1 содержит элемент ... .

Образец № 2 содержит элемент ... .

Опыт 25
ОКРАШИВАНИЕ ПЛАМЕНИ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Задания. 1. Исследуйте, как окрашивают пламя соли кальция, стронция, бария.

2. Сравните результаты своих исследований с данными, приведенными в таблице «Качественные реакции на катионы и анионы» в конце главы.

Оборудование. Полоска фильтровальной бумаги, графитовый стержень (прокаленный), горелка (спиртовка), спички, синий светофильтр (стекло).

Вещества. Растворы хлоридов кальция, стронция, бария.

Выполнение опыта

Закрепите полоску фильтровальной бумаги на графитовом стержне, смочите ее раствором исследуемой соли и внесите в бесцветную часть пламени. По мере испарения раствора смачивание повторяйте, чтобы фильтр не загорелся. Что вы наблюдаете? Где используются исследованные вами свойства солей щелочноземельных металлов?

Опыт 26
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Задания. 1. Определите реакцию растворов солей Na_2CO_3 и K_2CO_3 (вариант I) и Na_2SO_4 и K_2SO_4 (вариант II).

Опыт вы можете провести, работая в паре (один ученик выполняет вариант I, другой — II).

2. Составьте уравнения реакций гидролиза солей и сделайте вывод о химических свойствах солей натрия и калия.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы карбонатов натрия и калия, сульфатов натрия и калия, красная лакмусовая бумага.

Выполнение опыта

На лакмусовую бумагу нанесите каплю растворов карбонатов натрия и калия, сульфатов натрия и калия. Что вы наблюдаете?

Опыт 27
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНАТА И ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ

Задания. 1. Проведя необходимые реакции, получите а) карбонат и б) гидрокарбонат кальция и сравните их растворимость в воде.

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

3. Сделайте вывод о растворимости карбоната и гидрокарбоната кальция.

Оборудование. Прибор, заряженный на получение углекислого газа, штатив с пробирками.

Вещества. Соляная кислота (раствор 1:1), кусочки мрамора, известковая вода.

Выполнение опыта

1. Исходя из углекислого газа и известковой воды, получите карбонат кальция, для чего пропустите углекислый газ через 4 мл известковой воды до образования осадка.

2. Получите из карбоната кальция гидрокарбонат кальция. Для этого продолжайте пропускать углекислый газ до «растворения» осадка карбоната кальция.

Опыт 28
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ. ГАШЕНИЕ ИЗВЕСТИ

Задания. 1. Получите из карбоната кальция (мела или мрамора) оксид кальция и проведите гашение извести.

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

3. Сделайте вывод о возможности применения проведенных вами реакций для промышленного производства оксида и гидроксида кальция. Дайте технические названия этим соединениям.

Оборудование. Фарфоровая чашка, тигельные щипцы, горелка (спиртовка), спички.

Вещества. Кусочки мрамора или мела (с заостренным концом), красная лакмусовая бумага, вода.

Выполнение опыта

В фарфоровую чашу поместите кусочек мрамора или мела и смочите его небольшим количеством воды. С помощью лакмусовой бумаги определите реакцию среды.

Удерживая кусочек мрамора или мела тигельными щипцами, сильно прокалите его в пламени горелки в течение 3—4 мин. Прокаленный кусочек поместите в фарфоровую чашку с водой и внесите красную лакмусовую бумагу. Что вы наблюдаете?

Опыт 29
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Задания. 1. Получите гидроксид магния.

2. Изучите свойства гидроксида магния.

3. Напишите уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хлорида магния, гидроксида натрия, хлорида аммония, соляная кислота.

Выполнение опыта

1. В пробирку налейте около 1 мл раствора хлорида магния и добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия

до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка, разделите осадок на три части, поместив каждую в отдельную пробирку.

2. При помешивании стеклянной палочкой прилейте в первую пробирку соляную кислоту, во вторую — раствор гидроксида натрия, в третью — раствор хлорида аммония. Отметьте происходящие изменения.

Опыт 30
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МЕДИ (II) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Задания. 1. Осуществите превращения:

медный купорос (раствор) ⟶ гидроксид меди (II) ⟶ оксид меди (II)
гидроксид меди (II) ↓ хлорид меди (II)

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций. Отметьте цвет образовавшихся веществ.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, горелка (спиртовка) или нагревательный прибор, спички.

Вещества. Растворы медного купороса и гидроксида натрия, соляная кислота.

Выполнение опыта
Проведите реакции, соответствующие заданию 1.

Опыт 31
ОКРАШИВАНИЕ ПЛАМЕНИ СОЛЯМИ МЕДИ

Задание. Распознайте по окраске пламени хлорид меди (II).

Оборудование. Графитовый стержень (прокаленный), или железная проволока (длиной 10 см), или ложечка для сжигания веществ, или стальное кольцо, впаянное в стеклянную палочку, горелка (спиртовка), спички, синий светофильтр (стекло).

Вещества. Образец хлорида меди (II), дистиллированная вода.

Выполнение опыта
Графитовый стержень смочите в дистиллированной воде, прикосните его к соли и внесите в бесцветное пламя горелки.

(Напоминаем, что примеси соединений натрия в солях меди мешают определить истинный цвет пламени. Поэтому при проведении данного опыта пользуются синими светофильтрами.) Что вы наблюдаете?

Опыт 32
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

Задания. 1. Наблюдайте результат совместного гидролиза сульфата меди (II) и карбоната натрия.

▲ 2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций, включая ионные уравнения реакций с образованием гидроксокарбоната меди (II). Сделайте вывод о свойствах солей меди и гидроксида меди (II). Объясните причину образования осно́вной соли.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата или хлорида меди (II), карбоната натрия.

Выполнение опыта
К раствору сульфата меди (II) прилейте раствор карбоната натрия до образования зеленого осадка основной соли. Одновременно наблюдайте выделение пузырьков газа.

Опыт 33
РАЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ (II) (МАЛАХИТА)

Задания. 1. Проведите реакцию разложения основного карбоната меди (II) и изучите продукты реакции. Отметьте окраску твердого продукта реакции.

3. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

4. Сделайте вывод о химических свойствах гидроксида хрома (III).

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата хрома (III), гидроксида натрия, соляная кислота.

Выполнение опыта

В две пробирки налейте по 4—5 капель раствора сульфата хрома (III) и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения осадка серо-зеленого цвета. В одну пробирку добавьте по каплям соляную кислоту, а во вторую — раствор гидроксида натрия до полного растворения осадков.

▲ Опыт 37

СОВМЕСТНЫЙ ГИДРОЛИЗ СУЛЬФАТА ХРОМА (III) И КАРБОНАТА НАТРИЯ

Задания. 1. Проведите реакцию совместного гидролиза сульфата или хлорида хрома (III) и карбоната натрия.

2. Напишите ионные уравнения реакций:

а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия с образованием карбоната хрома (III);

б) карбоната хрома (III) и воды с образованием гидроксида хрома (III) и оксида углерода (IV);

в) суммарное уравнение двух предыдущих реакций.

3. Сделайте вывод о свойствах гидроксида и солей хрома (III). Укажите условия протекания полного гидролиза соли.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата (или хлорида) хрома (III), карбоната натрия.

Выполнение опыта

К 5—7 каплям раствора сульфата хрома (III) прибавляйте по каплям раствор карбоната натрия до образования осадка гидроксида хрома (III). Наблюдайте выделение оксида углерода (IV).

Опыт 38

ПЕРЕВОД ХРОМАТОВ В ДИХРОМАТЫ И ДИХРОМАТОВ В ХРОМАТЫ

Задания. 1. Осуществите реакции перехода хромата калия в дихромат калия и, наоборот, дихромата в хромат.

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хромата калия, серной кислоты, гидроксида калия или натрия.

Выполнение опыта

В пробирку налейте около 2 мл раствора хромата калия и добавьте приблизительно 1 мл раствора серной кислоты. Отметьте изменение окраски реакционной смеси.

Добавьте в пробирку несколько миллилитров раствора щелочи. Что вы наблюдаете?

Опыт 39

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХРОМАТА КАЛИЯ С ХЛОРИДОМ БАРИЯ

Задания. 1. Проведите реакцию между хроматом калия и хлоридом бария.

2. Напишите ионные уравнения реакции. Дайте название образовавшейся соли бария, отметьте ее окраску.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хромата калия и хлорида бария.

Выполнение опыта

В пробирку налейте 2 мл раствора хромата калия и добавьте раствор хлорида бария до появления осадка.

Опыт 40

ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} ДО ИОНОВ Mn^{4+}

Задания. 1. Осуществите превращения:

$$MnSO_4 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4$$

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций, дайте названия продуктов реакции, отметьте их окраску.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата или хлорида марганца (II), гидроксида натрия, бромная вода или пероксид водорода.

Выполнение опыта

Налейте в пробирку 2 мл раствора сульфата или хлорида марганца (II) и прилейте несколько капель раствора гидроксида натрия до образования осадка.

Наблюдайте изменение окраски осадка (вследствие окисления кислородом воздуха). Для ускорения реакции можно использовать бромную воду или пероксид водорода.

Опыт 41
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Задания. 1. Осуществите превращения:

хлорид железа (III) → гидроксид железа (III) →
→ сульфат железа (III)

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций. Укажите цвет продуктов реакции.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хлорида железа (III), гидроксида натрия, серной кислоты.

Выполнение опыта

Используя имеющиеся реактивы, проведите реакции, соответствующие заданию 1. Что вы наблюдаете?

Опыт 42
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Задания. 1. Осуществите превращения:

сульфат железа (II) ⟶ гидроксид железа (II) ⟶ хлорид железа (II)
↓
гидроксид железа (III)

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций. Укажите цвет нерастворимых продуктов реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата железа (II) (свежеприготовленный) и гидроксида натрия, соляная кислота.

Выполнение опыта

Используя имеющиеся в вашем распоряжении реактивы, проведите реакции, соответствующие заданию 1. Обратите внимание на постепенное изменение окраски гидроксида железа (II) при его окислении кислородом воздуха до гидроксида железа (III).

Опыт 43
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Fe^{3+} И Fe^{2+}

Задания. 1. Осуществите взаимодействие между растворами:

а) хлорида железа (III) и гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$,

б) хлорида железа (III) и роданида калия или аммония,

в) сульфата железа (II) и гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

2. Напишите ионные уравнения проведенных реакций. При составлении уравнений реакций учтите, что роданид железа $Fe(CNS)_3$ — малодиссоциирующее вещество. Укажите цвет полученных осадков.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы хлорида железа (III), сульфата железа (II) (свежеприготовленный), роданида калия или аммония (KCNS, NH_4CNS), гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Выполнение опыта

1. В 2 мл раствора хлорида железа (III) внесите 1—2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия.

2. В 2 мл раствора хлорида железа (III) внесите 1—2 капли раствора роданида калия или аммония.

12 Зак. № 433 Гузей

3. В 2 мл свежеприготовленного раствора сульфата железа (II) внесите 1—2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия.

Что вы наблюдаете?

Опыт 44
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)

Задания. 1. Наблюдайте результат совместного гидролиза хлорида железа (III) и карбоната натрия.

2. Напишите ионные уравнения реакций гидролиза солей на первой стадии.

Оборудование. Штатив с пробирками или пластины с гнездами, стеклянная трубочка или пипетка.

Вещества. Растворы хлорида железа (III), карбоната натрия.

Выполнение опыта

К раствору хлорида железа (III) прилейте раствор карбоната натрия. Наблюдайте образование осадка (какого цвета?) и выделение газа.

Опыт 45
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Задания. 1. Проведя необходимую реакцию, получите гидроксид никеля (II).

2. Исследуйте характер гидроксида никеля (II).

3. Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Вещества. Растворы сульфата никеля (II) и гидроксида натрия, соляная кислота.

Выполнение опыта

1. К 1 мл раствора сульфата никеля (II) прилейте раствор гидроксида натрия до образования осадка (какого цвета?). Содержимое пробирки разделите на две части.

2. В одну пробирку прилейте разбавленную соляную кислоту, в другую — раствор щелочи. Что вы наблюдаете?

Таблица

Качественные реакции на катионы и анионы

Анион	Условие, реактив, катион	Признаки, сокращенное ионное уравнение реакции
Cl^-	Нитрат серебра Ag^+	**Белый** творожистый осадок $Ag^+ + Cl^- = \underline{AgCl}\downarrow$
Br^-	Нитрат серебра Ag^+	**Желтоватый** творожистый осадок $Ag^+ + Br^- = \underline{AgBr}\downarrow$
I^-	Нитрат серебра Ag^+	**Желтый** творожистый осадок $Ag^+ + I^- = \underline{AgI}\downarrow$
SO_4^{2-}	Растворимые соли бария Ba^{2+}	**Белый** осадок $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = \underline{BaSO_4}\downarrow$
NO_3^-	H_2SO_4 (конц) и Cu	Выделение **бурого** газа $Cu + NO_3^- + 2H^+ = Cu^{2+} + \underline{NO_2}\uparrow + H_2O$
PO_4^{3-}	Нитрат серебра Ag^+	**Ярко-желтый** осадок $3Ag^+ + PO_4^{3-} = \underline{Ag_3PO_4}\downarrow$
CrO_4^{2-}	Растворимые соли бария Ba^{2+}	**Желтый** осадок $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = \underline{BaCrO_4}\downarrow$
S^{2-}	Растворимые соли меди Cu^{2+}	**Черный** осадок $Cu^{2+} + S^{2-} = \underline{CuS}\downarrow$
CO_3^{2-}	Кислоты H^+	Выделение газа без запаха $2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2\uparrow$
OH^-	1. Лакмус	1. **Синий** цвет раствора
	2. Фенолфталеин	2. **Малиновый** цвет раствора
	3. Метиловый оранжевый	3. **Желтый** цвет раствора

Катион	Условие, реактив, анион	Признаки, сокращенное ионное уравнение реакции
H^+	1. Лакмус 2. Метиловый оранжевый	1. **Красный** цвет раствора 2. **Розовый** цвет раствора
NH_4^+	Щелочь, OH^-, $t°$	Выделение газа с резким запахом $NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$
Ag^+	Соляная кислота, растворы хлоридов, Cl^-	**Белый творожистый** осадок $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$
Li^+	Пламя	**Красное** окрашивание
Na^+	Пламя	**Желтое** окрашивание
K^+	Пламя	**Фиолетовое** окрашивание
Ca^{2+}	1. Пламя 2. Растворы карбонатов, CO_3^{2-}	1. **Кирпично-красное** окрашивание 2. **Белый** осадок $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$
Ba^{2+}	1. Пламя 2. Серная кислота, растворы сульфатов, SO_4^{2-}	1. **Желто-зеленое** окрашивание 2. **Белый** (мелкокристаллический) осадок $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$
Cu^{2+}	1. Пламя 2. Вода 3. Щелочь, OH^-	1. **Зеленое** окрашивание 2. Гидратированные ионы Cu^{2+} имеют **голубую** окраску **Синий** осадок $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$
Fe^{2+}	1. Щелочь, OH^- 2. Красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$, $Fe(CN)_6^{3-}$	1. **Зеленоватый** осадок $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$ 2. **Синий** осадок (турнбулева синь) $3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$

Катион	Условие, реактив, анион	Признаки, сокращенное ионное уравнение реакции
Fe^{3+}	1. Щелочь, OH^- 2. Роданид аммония NH_4SCN, SCN^- 3. Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$, $Fe(CN)_6^{4-}$	1. **Бурый** осадок $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$ 2. **Кроваво-красный** осадок $Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3\downarrow$ 3. **Темно-синий** осадок (берлинская лазурь) $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$
Al^{3+}	Щелочь, OH^-	Желеобразный осадок **белого** цвета, «растворяется» в избытке раствора щелочи $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$

Правила по технике безопасности при работе в химическом кабинете

I. Общие требования к поведению учащихся в кабинете химии

1. Соблюдение требований настоящих правил обязательно для учащихся, работающих в кабинете химии.

2. Допуск посторонних лиц в кабинет химии в момент проведения эксперимента разрешается только с ведома учителя химии.

3. В кабинете химии учащиеся обязаны проявлять осторожность в движениях, быть внимательными к указаниям учителя и лаборанта. На время работы учащиеся должны надевать халаты, пользоваться по указанию учителя средствами индивидуальной защиты, соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте.

4. Запрещается загромождать проходы портфелями, сумками.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

§ 23.1

1. Масса брома $m(Br) = 16$ г, следовательно, масса бромида калия в растворе

$m(KBr) = m(Br) \cdot M(KBr)/ M(Br) =$
$= 16$ (г) $\cdot$ 119 (г/моль)/80 (г/моль) = 23,8[1] г.

Процентная концентрация раствора

$\omega = 23{,}8 \cdot 100/400 = 5{,}95\%$.

2. Масса иода $m(I) = 0{,}508$ г, следовательно, масса иодида калия в растворе

$m(KI) = m(I) \cdot M(KI)/M(I) =$
$= 0{,}508$ (г) $\cdot$ 166 (г/моль)/127 (г/моль) = 0,664 г.

Процентная концентрация раствора

$\omega = 0{,}664 \cdot 100/200 = 0{,}332\%$.

Объем хлора считаем по уравнению реакции:

$$\underset{22{,}4\text{ л}}{\overset{x}{2KI + Cl_2}} = \underset{2\cdot 127\text{ г}}{\overset{0{,}508\text{ г}}{2KCl + I_2}} \qquad x = \frac{0{,}508 \cdot 22{,}4}{2 \cdot 127} = 0{,}0448 \text{ л}$$

Его содержание в газовой смеси — 44,8 мл, что составляет 44,8% по объему.

3. а) Соответствующее количество хлорида калия

$\nu(KCl) = 5 \cdot 2 = 10$ моль.

[1] Мы оставляем в результате столько значащих цифр, сколько их приведено в числовых данных условия задачи. Это обязательное правило. В данном случае значащих цифр три, в соответствии с величиной молярной массы бромида калия.

Значащими цифрами числа называют все его цифры, за исключением нулей, стоящих в числе впереди первой цифры. Например, числа 119, 120, 23,8, 0,00238 имеют по три значащих цифры; в числе 1200 их четыре, а в числе $1{,}2 \cdot 10^3$ — две.

Его масса

$m(KCl) = \nu \cdot M = 10 \cdot 74{,}5 = 745$ г.

б) Количество вещества, в котором содержится 522 г сульфата калия

$\nu(K_2SO_4) = 522$ (г)/174 (г/моль) = 3 моль.

Отсюда

$m(KCl) = 2 \cdot \nu \cdot M = 2 \cdot 3 \cdot 74{,}5 = 447$ г.

4. Масса нового раствора

$m = 20\,000$ (мл) $\cdot$ 1,071 (г/мл) + 1500 (г) + 1500 (мл) $\cdot$ 1 (г/мл) = = 24 420 г[1].

Масса соли

$m(NaCl) = 20\,000$ (мл) $\cdot$ 1,071 (г/мл) $\cdot$ 0,1 + 1500 (г) = 3642 г.

Массовая доля соли

$\omega = m(NaCl)/m = 3642/24\,420 = 0{,}15$, или 15%.

5. Масса HCl

$m(HCl) = 200$ (мл) $\cdot$ 1,19 (г/мл) $\cdot$ 0,38 = 90,4 г.

Масса 10%-ного раствора ($\omega = 0{,}1$)

$m = m(HCl)/\omega = 90{,}4/0{,}1 = 904$ г.

Масса добавляемой воды 904 (г) — 200 (мл) $\cdot$ 1,19 (г/мл) = 666 г, или 666 мл (так как $\rho(H_2O) = 1$ г/мл).

§ 23.2

1. Br — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$.

I — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

§ 23.3

1. Более реакционноспособна молекула фтора, так как химическая связь между атомами в ней слабее.

6. Электрически заряженная частица притягивает к себе столько других противоположно заряженных частиц, сколько их может разместиться около первой частицы. Количество ионов — ближайших соседей — определяется их относительными размерами — геометрией. Ионная связь, таким образом, ненасыщаема.

[1] Обратите внимание, что мы очень часто, хотя и не всегда, записываем в расчетном уравнении значения величин с указанием единиц измерения. Это гарантирует от ошибок, связанных с одновременным использованием в условии различных единиц (г и кг, л и мл и т. п.).

§ 23.4

7. Кислород вошел в состав воды. Это, конечно, не окислительно-восстановительная реакция.

8. $4HCl + PbO_2 = Cl_2\uparrow + PbCl_2 + 2H_2O$

9. Восстановителем может быть только ион S^{2-}.

§ 23.5

6. $$\underset{\substack{2\cdot 161{,}5\\ \text{г/моль}}}{\overset{1\text{ г}}{2KClO_3}} = 2KCl + \underset{\substack{3\cdot 22{,}4\\ \text{л/моль}}}{\overset{x\text{ л}}{3O_2}} \qquad x = \frac{1\cdot 3\cdot 22{,}4}{2\cdot 161{,}5} = 0{,}2 \text{ л}$$

Если в условии задачи спрашивается «сколько вещества» и если единицы измерения специально не оговорены в условии, ответ должен даваться по возможности в единицах объема для газов и жидкостей и в единицах массы для твердых веществ.

8. Для HCl задача не имеет смысла.

$HClO — Cl_2O$, $HClO_3 — Cl_2O_5$, $HClO_4 — Cl_2O_7$

9. Хлорноватистая кислота HClO — очень слабая кислота, слабее угольной. Поэтому ее соли относительно сильно гидролизованы и дают щелочную среду. Реакция гидролиза гипохлорита натрия:

$NaClO = Na^+ + ClO^-$

$ClO^- + H_2O \Leftrightarrow HClO + OH^-$

10. Хлорная кислота $HClO_4$ — очень сильная кислота, одна из сильнейших известных кислот. Поэтому ее соли не гидролизуются.

11. Очевидно, что соль — это литиевая соль одной из оксокислот хлора, которые можно представить общей формулой $HClO_x$.

Составим уравнение окислительно-восстановительной реакции. В ней окислителем выступает ион ClO_x^-, а восстановителем — иодид-ион I^-:

$$\begin{array}{c|c} 1 & ClO_x^- + 2xH^+ + 2xe^- = Cl^- + xH_2O \\ x & 2I^- - 2e^- = I_2 \end{array}$$

$$ClO_x^- + 2xH^+ + 2xI^- = Cl^- + xH_2O + xI_2$$
$$+ Li^+ + xSO_4^{2-} + 2xNa^+ \quad + Li^+ + xSO_4^{2-} + 2xNa^+$$

$$LiClO_x + xH_2SO_4 + 2xNaI = LiCl + xH_2O + xI_2 + xNa_2SO_4$$

Отсюда

$LiClO_x$	—	xI_2
$(7 + 35{,}5 + 16x)$ г/моль	—	$x\cdot 2\cdot 127$ г/моль
0,543 г	—	4,57 г

$$(7 + 35{,}5 + 16x)\cdot 4{,}57 = 0{,}543\cdot x\cdot 2\cdot 127$$
$$x = 3$$

Соль — хлорат лития $NaClO_3$.

Полное термическое разложение этой соли:

$2LiClO_3 = 2LiCl + 3O_2\uparrow$

Отсюда

$2LiClO_3$	—	$3O_2$
$2\cdot 90{,}5$ г/моль	—	$3\cdot 32$ г/моль

Потеря массы составляет $3\cdot 32/(2\cdot 90{,}5)\cdot 100 = 53\%$.

12. Решение задачи аналогично решению предыдущей задачи.

$$\begin{array}{c|c} 1 & ClO_x^- + 2xH^+ + 2xe^- = Cl^- + xH_2O \\ x & 2I^- - 2e^- = I_2 \end{array}$$

$$ClO_x^- + 2xH^+ + 2xI^- = Cl^- + xH_2O + xI_2$$
$$+ Na^+ \quad + xSO_4^{2-} + 2xNa^+ + Na^+ \quad + xSO_4^{2-} + 2xNa^+$$

$$NaClO_x + xH_2SO_4 + 2xNaI = NaCl + xH_2O + xI_2 + xNa_2SO_4$$

Отсюда

$NaClO_x$	—	xI_2
$(23 + 35{,}5 + 16x)$ г/моль	—	$x\cdot 2\cdot 127$ г/моль
0,543 г	—	3,05 г

$$(23 + 35{,}5 + 16x)\cdot 3{,}05 = 0{,}543\cdot x\cdot 2\cdot 127$$
$$x = 2$$

Соль — хлорит натрия $NaClO_2$.

Полное термическое разложение этой соли:

$$NaClO_2 = NaCl + O_2\uparrow$$

$NaClO_2$	—	O_2
90,5 г/моль	—	32 г/моль

Потеря массы $32/90{,}5\cdot 100 = 35{,}4\%$.

§ 23.6

5. В сульфате железа (III) окислителем выступает именно железо (III). Однако оно является очень слабым окислителем и поэтому может окислить лишь сравнительно сильный восстановитель.

Таковым среди предложенных веществ может быть иодид-ион I^- из иодида аммония:

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

§ 24.1

7. Правильный ответ В.

10. Масса растворенного вещества

m(в-во) = 3000 (мл) · 1,143 (г/мл = г/см^3) · 0,20 = 685,8 г.

Масса насыщенного раствора

m(р-р) = 685,8/0,468 = 1465,4 г.

Масса испаренной воды

3000 · 1,143 – 1465,4 = 1963,6 г.

§ 24.2

11. Правильный ответ В.

14. $6HClO_4 + P_2O_5 = 3Cl_2O_7 + 2H_3PO_4$.

Это не окислительно-восстановительная реакция.

17. Расчет проводим по стехиометрическим соотношениям, и не требуется составление уравнения реакции.

1 т		x
P	—	H_3PO_4
31 г/моль		98 г/моль

Теоретический выход кислоты:

$$x = \frac{1 \cdot 98}{31} = 3{,}2 \text{ т}$$

Практический выход —

3,2 · 0,9 = 2,9 т.

19. Fe_xO_y; $x : y = \frac{\omega(Fe)}{M_r(Fe)} : \frac{\omega(O)}{M_r(O)} = \frac{77{,}8}{56} : \frac{22{,}2}{16} = 1{,}4 : 1{,}4$; FeO

§ 24.3

2. Около центрального атома (С) располагаются два максимума электронной плотности. Максимальное расстояние между ними будет в случае линейной молекулы (∠OCO = 180°). Центр тяжести отрицательных зарядов (на атомах кислорода) совпадает с центром тяжести положительного заряда (на атоме углерода). Следовательно, молекула CO_2 неполярна (хотя каждая из связей полярна).

4. Молекула полярна, если центр тяжести отрицательных зарядов (на более электроотрицательных атомах) не совпадает с центром тяжести положительных зарядов (на более электроположительных атомах), и неполярна в случае совпадения.

5. Чем больше заряд иона и чем в меньшем объеме он сосредоточен, иными словами, чем выше плотность электрического заряда иона, тем сильнее он притягивает полярные молекулы воды, тем выше энергия гидратации и прочнее соответствующие аквакомплексы.

6. Для однозарядного иона радиусом 57 пм энергия гидратации составит ~600 кДж/моль, а для двухзарядного иона — ~2200 кДж/моль.

7. Рис. О.1. Этот рисунок выполнен в том же масштабе, что и рис. 24.3. Видно, что энергия гидратации значительно сильнее зависит от заряда иона, чем от его размера.

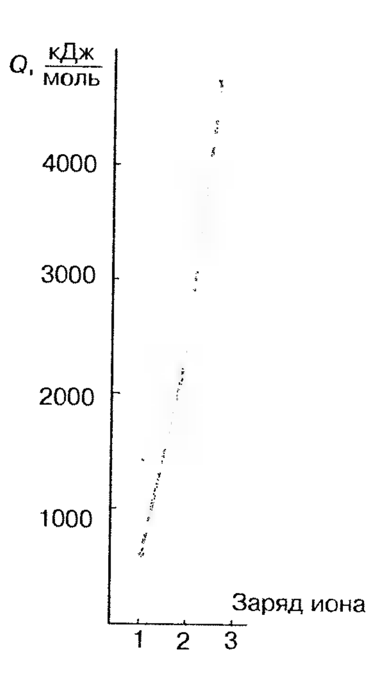


Рис. О.1. *Зависимость теплоты гидратации катионов от их зарядов*

8*. Так как атом фтора более электроотрицателен, чем атом кислорода, то водородная связь, образующаяся между молекулами HF, во фтороводороде прочнее. С другой стороны, с каждым атомом фтора образуется одна водородная связь, а с атомом кислорода — две.

9. Прочность связи определяется энергией, которую надо затратить на ее разрыв (или, что то же, энергией, которая выделяется при ее образовании). Единицы энергии химической связи — кДж/моль.

10. См. ответ на задание 8. В воде больше водородных связей.

11. Водородная связь — это электростатическое притяжение положительно поляризованного атома водорода к отрицательно поляризованному атому другой молекулы.

Атом поляризован — это значит, что на нем имеется электрический заряд, он является полюсом. Более сильная поляризация обозначает больший эффективный электрический заряд. Чем больше разность электроотрицательностей соединенных атомов, тем сильнее их поляризация.

12. Из-за наличия водородных связей, обеспечивающих дополнительное притяжение между молекулами, HF, H_2O и NH_3 не укладываются в общую зависимость: для однотипных веществ молекулярного строения температуры кипения и плавления повышаются с увеличением их молекулярной массы.

В других водородных соединениях, с менее электроотрицательными атомами, водородные связи не образуются из-за недостаточной поляризации (см. ответ на предыдущее задание). Они не возникают и между молекулами метана CH_4, так как атом углерода в нем уже имеет максимально возможное число связей.

13. Все без исключения «аномальные» свойства воды обусловлены наличием водородных связей. К этим свойствам относятся аномально высокие температура кипения и температура плавления, меньшая плотность льда, чем жидкой воды, очень высокая теплоемкость и другие.

Ответы на тестовые задания

№ задания	15	16	17	18	19
Правильный ответ	Б	Г	Г	Б	Б

20. Число молекул в данном количестве воды

$n = m/M \cdot N_A = 9$ (г)/18 (г/моль) $\cdot 6 \cdot 10^{23}$ (1/моль = моль$^{-1}$) = $= 3 \cdot 10^{23}$.

Атомов в три раза больше, т. е. $9 \cdot 10^{23}$.

21. m(соль) = 1200 · 0,2 = 240 г.

$\omega = 240/800 = 0,3$, или 30%.

§ 24.4

1. Одним и тем же термином «закон действующих масс» обозначаются два разных закона.

Один закон относится к скоростям химических реакций и гласит, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, которые равны стехиометрическим коэффициентам только в том случае, если реакция идет в одну стадию, т. е. если уравнение реакции отражает действительный путь реакции.

Второй закон относится к химическому равновесию и гласит, что при равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам, к такому же произведению концентраций реагентов есть величина постоянная, не зависящая от относительных количеств веществ, введенных в реакцию. Это отношение называется константой равновесия (см. § 17.3).

2. $[H^+] = 2[H_2SO_4] = 1$ моль/л; $pH = -\lg[H^+] = -\lg 1 = 0$.

3. $[H^+] = K_в/[OH^-] = K_в/2[Ca(OH)_2] = 10^{-14}/0,01 = 10^{-12}$; $pH = 12$.

4. Для указанного раствора гидроксида кальция pH = 12,9. Следовательно, в нем $[H^+] = 10^{-12,9}$, а $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-12,9} = 10^{-1,1} = 0,08$ моль/л. Такая концентрация гидроксид-ионов, очевидно, соответствует 0,04 M раствору $Ca(OH)_2$.

5. pH = 2.

6. pH > 7 в растворе щелочи KOH и гидролизующейся соли слабой кислоты Na_2CO_3; pH < 7 в растворе кислоты H_2SO_4 и гидролизующихся солей сильных кислот $FeCl_3$ и $CuSO_4$; pH = 7 в водном растворе негидролизующейся соли NaCl.

7. Соляная кислота (мы знаем, что это сильная кислота), уксусная кислота, угольная кислота (мы знаем, что уксусная сильнее угольной: при действии на соду уксусом выделяется углекислый газ), сульфат натрия (pH раствора негидролизующейся соли близок к 7), гидроксид магния (слабое основание), гидроксид кальция (сильное основание).

8. В воздухе всегда содержится угольная кислота в виде водного раствора углекислого газа.

9. pH < 5; $[H^+] > 10^{-5}$; $[HCl] > 10^{-5}$ моль/л

§ 24.5

1. $BaO + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O$

$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$

Для получения пероксида водорода в лаборатории используется пероксид бария, а не натрия, например, так как в реакции с BaO_2 образуется раствор чистого пероксида водорода.

2. Белила называются «белилами», потому что они белые. Темнеют они, конечно, под воздействием сероводорода.

3.

$$\begin{array}{l|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \\ 5 & H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+ \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5H_2O_2 = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2 + 10H^+$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

$$+2K^+ + 3SO_4^{2-} \qquad +2K^+ + 3SO_4^{2-}$$

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow$$

5. Среди предложенных веществ имеется восстановитель — иодид калия. С ним и будет реагировать пероксид водорода в подкисленном водном растворе:

$$
\begin{array}{c|l}
1 & H_2O_2 + 2e^- = 2OH^- \\
1 & 2I^- - 2e^- = I_2
\end{array}
$$

$$H_2O_2 + 2I^- = 2OH^- + I_2$$

$$+2K^+ \qquad +2K^+$$

$$H_2O_2 + 2KI = 2KOH + I_2$$

6. $Ba + O_2 = BaO_2$

$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$

§ 24.6

1. При химическом взаимодействии происходит разрыв одних химических связей (энергия затрачивается) [redacted] образование других (выделяется энергия). Разные связи имеют различные энергии, поэтому их разность не может равняться нулю.

3. Так много возможных реакций, что и сосчитать практически нельзя, да [redacted] не нужно.

5. По определению, энтальпия образования — это энтальпия реакции образования данного вещества из соответствующих **простых** веществ. Чему тогда равна энтальпия образования простого вещества?

6. а) $FeO + H_2 = Fe + H_2O_г$

$\Delta_f H \quad -264{,}8 \qquad\qquad -241{,}8$ кДж/моль

$\Delta_r H = \Delta_f H(H_2O_г) - \Delta_f H(FeO) = (-241{,}8) - (-264{,}8) = +23$ кДж

Реакция эндотермическая.

б) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$\Delta_f H \qquad 2 \cdot (-46{,}2)$

$\Delta_r H = 2\Delta_f H(NH_3) = 2 \cdot (-46{,}2) = -92{,}4$ кДж

Реакция экзотермическая.

8.

$$\underset{}{CH_4} + \underset{2\cdot 22{,}4\ л/моль}{\overset{x}{2O_2}} = CO_2 + 2H_2O_ж + \underset{892\ кДж/моль}{\overset{1991\ кДж}{Q}}$$

$$x = \frac{2 \cdot 22{,}4 \cdot 1991}{892} = 100 \text{ л}$$

Теплота сгорания (таков стандартный термин, [redacted] не «тепловой эффект горения») — это теплота сгорания 1 моль вещества в стандартных условиях, которыми называются давление 1 атм [redacted] температура 298 К (25 °С). Обычно этот термин используется для характеристики органических веществ. Продуктами сгорания считаются газообразный углекислый газ [redacted] жидкая вода.

§ 24.7

1. Уравнение химической реакции — это материальный баланс химического процесса. Оно отнюдь не указывает, какие молекулы (или атомы, или ионы) и [redacted] какой последовательности соединяются между собой. Мы считаем нужным именно здесь подчеркнуть смысл понятия «уравнение реакции», чтобы избежать ошибочного представления об уравнении как указании реального пути реакции.

3. Правильный ответ Б.

4. Правильный ответ В.

6. 45 кДж/моль.

7. 35 кДж/моль.

8. Белый фосфор значительно легче, быстрее и при более низкой температуре воспламеняется на воздухе. Следовательно, энергия активации его окисления кислородом меньше.

10. Реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ начинается лишь при достаточно сильном нагревании (поджигании). Ее энергия активации велика.

Реакция $2Fe + O_2 = 2FeO$ (или другой оксид) очень медленно протекает при комнатной температуре, но быстрее, чем предыдущая. Можно сказать, что энергия активации этой реакции велика, но меньше, чем предыдущей.

Реакция $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$ осуществляется при комнатной температуре. Энергия активации этой реакции мала.

Реакция $Ba^{2+} \cdot aq + SO_4^{2-} \cdot aq = BaSO_4\downarrow$ происходит так быстро (мгновенно), что мы даже не можем наблюдать [redacted] протекания во времени. Энергия активации этой реакции очень мала.

14. Разрушение кристаллов реагентов, обнажение новых поверхностей и уменьшение тем самым энергии активации взаимодействия.

15. В тексте параграфа приведен коэффициент Вант-Гоффа $\gamma = 2$. Следовательно, скорость реакции увеличится [redacted] $2^{30/10} = 2^3 = 8$ раз.

17. В условии задания 16 сказано, что для этой реакции $\gamma = 4$.

Следовательно, возрастание скорости составит $4^{\frac{42-36{,}6}{10}} = 4^{0{,}55} = 2{,}1$ раза.

18. $\gamma^{\frac{50-30}{10}} = 7{,}3; \quad \gamma^2 = 7{,}3; \quad \gamma = 2{,}7.$

Отсюда увеличение скорости реакции будет $2{,}7^{\frac{60-20}{10}} = 53{,}1$ раза.

19. $\gamma^{\frac{170-150}{10}} = 250$; $\gamma^2 = 250$; $\gamma = 15{,}8$. (Как видите, γ может иметь практически любые значения. Интервал 2—4 относится к реакциям, идущим при температурах, близких к комнатной.)

§ 24.8

3. Число молекул в 1 л равно $6 \cdot 10^{23}/22{,}4 = 2{,}7 \cdot 10^{22}$ (расчет очень приблизительный, поэтому можно не учитывать отличие комнатной температуры от «нормальной», 0 °С). В условии задачи сказано, что доля «активных» молекул при комнатной температуре в данной газовой смеси составляет $3 \cdot 10^{-32}$. Следовательно, число таких молекул $2{,}7 \cdot 10^{22} \cdot 3 \cdot 10^{-32} = 8 \cdot 10^{-10}$! Много меньше одной молекулы! В такой смеси активных молекул вообще нет, реакция не происходит.

4. Подобного рода задания требуют мысленного представления реального проведения реакции и наблюдаемого эффекта. Правильный ответ А.

5. Правильный ответ Г.

6. Правильный ответ А.

7. Реакция протекает в несколько стадий. Для одностадийной реакции уравнение скорости реакции имело бы вид

$$r = kC^2(Fe^{2+})C(H_2O_2)$$

8. $r = 60 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}2 = 1{,}2$ моль/(л · с).

9. Скорость реакции увеличится в $3^2 = 9$ раз.

10. При повышении давления в два раза объем реакционной системы уменьшится в два раза, соответственно во столько же раз возрастет концентрация каждого из реагентов. Скорость реакции увеличится в $2^2 \cdot 2 = 8$ раз.

§ 24.9

1. 1) $2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2$

$$K = \frac{[CO_2]^2}{[CO_2]^2[O_2]}$$

2) $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

3) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \Leftrightarrow CH_3{-}CH_3$

$$K = \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4][H_2]}$$

4) $H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$

$$K = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$$

5) $H_2SO_3 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$

$$K = \frac{[H^+]^2[SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]}$$

6) $FeO + H_2 \Leftrightarrow Fe + H_2O_г$

$$K = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$$

7) $CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$

$$K = [CO_2]$$

8) $AgCl_{кр} \Leftrightarrow Ag^+_{р\text{-}р} + Cl^-_{р\text{-}р}$

$$K = [Ag^+][Cl^-]$$

Обратите еще раз внимание, что в выражениях для констант равновесия отсутствуют «концентрации» твердых веществ. В ходе реакции они не меняются, изменяются только количества веществ.

2. 1, 2, 3, 6, 7.

3. См. сноску на с. 53 (§ 24.8).

6. Это экзотермическая реакция (энергия продуктов меньше, чем энергия реагентов). Следовательно, при повышении температуры равновесие сместится влево. Скорости и прямой, и обратной реакций (как практически для любых реакций) увеличатся. Но увеличатся в разной степени. Энергия активации прямой реакции меньше, чем обратной, поэтому ее скорость возрастет меньше.

7. 6.

8. 2 и 6.

§ 24.10

1. См. рис. О.2.

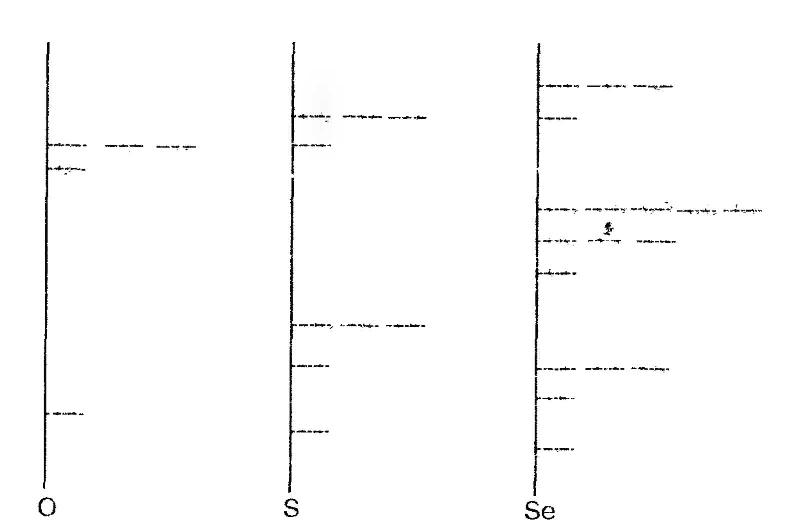


Рис. О.2. *Энергетические диаграммы атомов* O, S, Se

5*. $K_I = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$ $\quad K_{II} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$

Диссоциация по первой ступени происходит в значительно большей степени, чем по второй (первая константа диссоциации больше второй в 10 млн раз!). Это объясняется тем, что на первой стадии диссоциации она определяется взаимным притяжением двух однозарядных ионов (H^+ и HS^-), в то время как на второй ступени ион водорода H^+ притягивается двухзарядным ионом S^{2-}.

8. Сульфид-ион в водных растворах окисляется кислородом воздуха:

$$2S^{2-} + O_2 + 2H_2O = 2S\downarrow + 4OH^-$$

Помутнение раствора

10. В исходном водном растворе содержатся два вещества — соляная и сероводородная кислоты, которые находятся в виде молекул и ионов H^+, Cl^-, H_2S, HS^-, S^{2-}:

Этапы прибавления щелочи	Ионы и молекулы в растворе	Вещества в растворе
0	H^+, Cl^-, H_2S	HCl, H_2S
1. Частичная нейтрализация ионов H^+ из соляной кислоты	H^+, Cl^-, H_2S, Na^+	HCl, H_2S, $NaCl$
2. Полная нейтрализация ионов H^+ из соляной кислоты	Cl^-, H_2S, Na^+	H_2S, $NaCl$
3. Частичная нейтрализация ионов H^+ из сероводородной кислоты	Cl^-, H_2S, HS^-, Na^+	H_2S, $NaHS$, $NaCl$
4. Полная нейтрализация ионов H^+ из сероводородной кислоты при диссоциации по первой ступени	Cl^-, HS^-, Na^+	$NaHS$, $NaCl$
5. Частичная нейтрализация ионов H^+ из сероводородной кислоты при диссоциации по второй ступени	Cl^-, HS^-, S^{2-}, Na^+	$NaHS$, Na_2S, $NaCl$

Этапы прибавления щелочи	Ионы и молекулы в растворе	Вещества в растворе
6. Полная нейтрализация ионов H^+ из сероводородной кислоты при диссоциации по второй ступени	Cl^-, S^{2-}, Na^+	Na_2S, $NaCl$
7. Избыток $NaOH$	Cl^-, S^{2-}, Na^+, OH^-	Na_2S, $NaCl$, $NaOH$

§ 24.11

3. SCl_2 $\quad$:Cl:S:Cl: $\qquad$ SCl_4 $\quad$ (электронная формула: атом S, окружённый четырьмя атомами Cl)

Валентность серы равна +2 в SCl_2 и +4 в SCl_4.

10. $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$

11. Вычислим количество сернистого газа, полученного в обеих реакциях. Для этого нет необходимости в записи уравнений реакций, так как очевидны соотношения

FeS	—	SO_2	FeS_2	—	$2SO_2$
1 моль	—	1 моль	1	—	2 моль
8,8 (г)/88(г/моль)	—	x	12 (г)/120(г/моль)	—	x
$x = 0,1$ моль			$x = 0,2$ моль		

Общее количество сернистого газа 0,3 моль.

Из уравнения реакции

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

видим, что количество израсходованного гидроксида натрия равно 0,6 моль, что составляет 40 (г/моль) · 0,6 (моль) = 24 г.

Масса раствора NaOH $m = 24/0,25 = 120$ г.

Объем раствора NaOH 120 (г)/1,28 (г/см^3) = 93,75 см^3, или 93,75 мл.

12. Чтобы определить состав образовавшейся соли, необходимо знать количества (в молях) реагирующих веществ. Найдем их.

$$\underset{2\cdot 22,4\ л}{\overset{44,8\ л}{2H_2S}} + 3O_2 = \underset{2\ моль}{\overset{x}{2SO_2}} + 2H_2O \qquad x = \nu(SO_2) = 2\ моль$$

$\nu(NaOH) = m/M = 285,7$ (мл) · 1,4 (г/см^3) · 0,40/40 (г/моль) = = 4 моль.

Возможные реакции:

$SO_2 + NaOH = NaHSO_3$ $\nu(SO_2) : \nu(NaOH) = 1 : 1$

$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$ $\nu(SO_2) : \nu(NaOH) = 1 : 2$

Относительные количества реагентов соответствуют второму уравнению. Следовательно, образовалась средняя соль — сульфит натрия.

§ 24.12

2. Под растворением понимают процесс образования раствора, компонентами которого являются исходные вещества (например, NaCl и H_2O). При «растворении» металлов в кислотах получается раствор не металла (исходного вещества), а его соли, образовавшейся в результате химической реакции, а не «растворения» металла.

6. Правильный ответ А.

7. На иодид натрия будет действовать (как окислитель) только концентрированная серная кислота. При этом она может восстановиться до SO_2, S или H_2S. На самом деле, конечно, образуется смесь продуктов с преимущественным содержанием одного из них в зависимости от температуры.

Предположим, что образовался сернистый газ. Тогда

1 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$
1 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2I^- = SO_2 + 2H_2O + I_2$$
$$H_2SO_4 + 2HI = SO_2 + 2H_2O + I_2$$

Если образовалась сера, то

1 | $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$
3 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6I^- = S + 4H_2O + 3I_2$$
$$H_2SO_4 + 6HI = S + 4H_2O + 3I_2$$

В случае образования сероводорода

1 | $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$
4 | $2I^- - 2e^- = I_2$

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8I^- = H_2S + 4H_2O + 4I_2$$
$$H_2SO_4 + 8HI = H_2S + 4H_2O + 4I_2$$

8. Горячая концентрированная серная кислота является сильным окислителем, при этом она восстанавливается до оксида серы (IV):

3 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$
1 | $S_2Cl_2 + 4H_2O - 6e^- = 2SO_2 + 2HCl + 6H^+$

$$3SO_4^{2-} + 12H^+ + S_2Cl_2 + 4H_2O = 5SO_2 + 6H_2O + 2HCl + 6H^+$$
$$3SO_4^{2-} + 6H^+ + S_2Cl_2 = 5SO_2 + 2H_2O + 2HCl$$

$$3H_2SO_4 + S_2Cl_2 = 5SO_2 + 2H_2O + 2HCl\uparrow$$

Обратите внимание, что в уравнении полуреакции окисления хлорида серы мы записали формулу сильного электролита — соляной кислоты в виде молекулы. В условиях проведения реакции образуется не кислота, а хлороводород, выделяющийся из раствора.

Таким образом, соотношение количеств веществ в газовой смеси

$5SO_2$ — $2HCl$

Объемная доля SO_2 Объемная доля HCl

5/7 = 0,714, или 71,4% 2/7 = 0,286, или 28,6%

9. Для определения массовой доли вещества в растворе необходимо знать массу растворенного вещества, в данном случае $m(H_2SO_4)$, и массу раствора m.

$m(H_2SO_4)$ = 50 (мл) · 1,84 (г/мл) · 0,96 = 88,3 г,

m = 50 (мл) · 1,84 (г/мл) + 250 (мл) · 1 (г/мл) = 342 г,

ω = 88,3/342 = 0,258, или 25,8%.

10. Масса растворенного вещества $m(H_2SO_4)$ складывается из массы серной кислоты, которая содержалась в исходном растворе m_1, и кислоты, образовавшейся в реакции оксида серы (VI) с водой m_2.

m_1 = 160 · 0,80 = 128 г.

Массу m_2 определяем, исходя из уравнения реакции

40 г		m_2	
SO_3 +	H_2O =	H_2SO_4	m_2 = 49 г
80 г/моль		98 г/моль	

$m(H_2SO_4)$ = 128 + 49 = 177 г

Масса раствора m = 40 + 160 = 200 г

ω = 177/200 = 0,885, или 88,5%.

11. Содержание H_2SO_4 в заданном объеме аккумуляторной кислоты $m(H_2SO_4)$ = 2400 (см^3) · 1,27 (г/см^3) · 0,357 = 1088 г.

Необходимый объем H_2SO_4

$V(H_2SO_4)$ = 1088 (г) /(1,84 г/см^3) = 591 см^3.

12. S — H_2SO_4

32 — 98

64 — x $\qquad x$ = 196 г

Конечно же, такое количество серной кислоты можно получить лишь в отсутствие потерь. А этого не бывает.

13. Сначала вычислим исходные количества веществ-реагентов:

$\nu(H_2SO_4) = \nu(SO_3)$ = 50 (г)/80 (г/моль) = 0,625 моль,

ν(KOH) = 400 (мл) · 1,19 (г/мл) · 0,20/56 (г/моль) = 1,7 моль,

В соответствии с уравнением реакции

$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$

для полной нейтрализации кислоты необходимо 0,625 · 2 = = 1,25 моль KOH.

По условию задачи количество щелочи больше, следовательно, раствор будет иметь щелочную реакцию.

§ 25.1

11. $m(HNO_3)$ = 200 (мл) · 1,4 (г/мл) · 0,63 = 176,4 г.

Масса образовавшегося раствора с учетом того, что плотность воды равна 1 г/мл:

m = 400 (г) + 200 (мл) · 1,4 (г/мл) = 680 г,

$\omega = m(HNO_3)/\ m$ = 176,4/680 = 0,26, или 26%.

12. В молекуле аммиака NH_3.

13. (См. также ответ на задание 10 из § 24.10.)

В исходном водном растворе содержатся два вещества — аммиак и гидроксид натрия, которые находятся в виде молекул и ионов $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH), Na^+, OH^-.

В щелочном растворе равновесие диссоциации гидроксида аммония

$NH_3 \cdot H_2O\ (NH_4OH) \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

практически целиком смещено влево, так что ионов аммония NH_4^+ в растворе практически нет. Аммиак в растворе можно записывать в виде или молекул NH_3, или гидратированных молекул

$NH_3 \cdot H_2O$, или молекул основания NH_4OH, все эти записи эквивалентны и их следует применять в зависимости от того, какая из них удобнее в данный момент.

Этапы прибавления кислоты	Ионы и молекулы в растворе	Вещества в растворе
0	NH_3, Na^+, OH^-	$NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH), NaOH
1. Частичная нейтрализация ионов OH^- из щелочи	OH^-, Cl^-, NH_3, Na^+	NaOH, NH_3, NaCl
2. Полная нейтрализация ионов OH^- из щелочи	Cl^-, NH_3, Na^+	NH_3, NaCl
3. Частичная нейтрализация ионов OH^- из гидроксида аммония	Cl^-, NH_3, NH_4^+, Na^+	NH_3, NH_4Cl, NaCl
4. Полная нейтрализация ионов OH^- из гидроксида аммония	Cl^-, NH_4^+, Na^+	NH_4Cl, NaCl
5. Избыток HCl	Cl^-, NH_4^+, H^+, Na^+	NH_4Cl, NaCl, HCl

14. Аммиак — восстановитель, поэтому в окислительно-восстановительную реакцию он вступает только с окислителем, в качестве которого среди предложенных веществ может быть лишь оксид железа (II, III) Fe_3O_4. Условие задачи не предоставляет нам достаточных данных, чтобы определенно решить, до каких продуктов будет восстанавливаться рассматриваемое соединение железа, тем более что не указана температура. Но мы знаем, что в реакции синтеза аммиака в качестве катализатора выступает металлическое железо (с некоторыми добавками). Это значит, что в атмосфере аммиака металлическое железо устойчиво. Оно и может образоваться в реакции

$$Fe_3O_4 + NH_3 \rightarrow Fe + N_2 + H_2O$$

Очевидно, что для составления уравнения этой реакции метод записи уравнений электронно-ионных полуреакций, обычно применяемый для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах электролитов, непригоден, и мы воспол-

зуемся методом электронного баланса, основанным на понятии «степень окисления» (*см. § 25.2*). При этом учтем, что железо в соединении Fe_3O_4 находится в двух степенях окисления (его формулу часто представляют в виде $FeO \cdot Fe_2O_3$).

$$\begin{array}{c|l} 3 & \left\{\begin{array}{l} Fe^{+2} + 2e^- = Fe \\ 2Fe^{+3} + 6e^- = 2Fe \end{array}\right. \\ 4 & \;\; 2N^{-3} - 6e^- = 2N \end{array}$$

$$3Fe_3O_4 + 8NH_3 = 9Fe + 4N_2 + 12H_2O$$

15.

$$\underset{74\ г/моль}{\overset{20{,}5\ г}{Ca(OH)_2}} + \underset{2 \cdot 63\ г/моль}{\overset{x}{2HNO_3}} = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$x = m(HNO_3) = \frac{20{,}5 \cdot 2 \cdot 63}{74} = 35\ г$$

m(р-р) = 560 · 1,51 = 845,6 г,
$\omega(HNO_3)$ = 35/845,6 = 0,041, или 4,1%.

§ 25.4

1. Получение водорода	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$
Удаление кислорода	$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O$
Синтез аммиака	$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

6. Как и в реакции разложения нитрита аммония, здесь образуется промежуточная степень окисления, но на этот раз средняя между −3 у азота в ионе аммония и +5 в нитрат-ионе, т. е. +1:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

11. Сероводород будет реагировать только с кислотой-окислителем, т. е. азотной. Однако азотная кислота действует по-разному в концентрированных и разбавленных растворах, при повышенных и обычных температурах... Так как в условии задачи это не оговорено, придется рассмотреть разные варианты. Но и при этом возникают трудности, поскольку в любом случае одновременно образуются несколько различных продуктов восстановления азотной кислоты. Поэтому все уравнения реакций H_2S с HNO_3 в значительной мере условны. Мы рассмотрим лишь взаимодействие с концентрированной кислотой, где ответ более однозначен.

С холодной концентрированной азотной кислотой:

$$\begin{array}{c|c} 3 & S^{2-} - 2e^- = S \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ = 3S + 2NO + 4H_2O$$

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

С горячей концентрированной азотной кислотой (которая окисляет серу до сульфат-иона):

$$\begin{array}{c|c} 1 & S^{2-} + 4H_2O - 8e^- = SO_4^{2-} + 8H^+ \\ 8 & NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O \end{array}$$

$$S^{2-} + 4H_2O + 8NO_3^- + 16H^+ = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8NO_2 + 8H_2O$$

$$S^{2-} + 8NO_3^- + 10H^+ = SO_4^{2-} + 2H^+ + 8NO_2 + 4H_2O$$

$$H_2S + 8HNO_3 = H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$$

12. Сначала пронумеруем все реакции:

$$NO_2 \xleftarrow{1} NO \xleftarrow{2} NH_3 \underset{3}{\overset{4}{\rightleftarrows}} N_2 \xrightarrow{5} NO$$

$$6 \downarrow\uparrow 7$$

$$HNO_3 \xrightarrow{8} Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{9} CuO \xrightarrow{10} Cu$$

1) $2NO + O_2 = 2NO_2$
2) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$
3) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$
4) $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$
5) $N_2 + O_2 = 2NO$
6) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$
7) $4HNO_3 \xrightarrow{свет,\ нагрев} 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$
8) $8HNO_{3,\ конц} + 2Cu = 2Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 4NO_2$
или
$8HNO_{3,\ разбав} + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$
или
$2HNO_3 + CuO = Cu(NO_3)_2 + H_2O$
9) $2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$
10) $CuO + H_2 = Cu + H_2O$

13. $N_2 \xrightarrow{1} NH_3 \underset{2}{\overset{3}{\rightleftarrows}} NH_4NO_3$

$N_2 \xrightarrow{4} NO$; $HNO_3 \xrightarrow{8} NH_4NO_3$

$NO \xrightarrow{5} NO_2 \underset{6}{\overset{7}{\rightleftarrows}} HNO_3 \xrightarrow{9} Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{10} Fe_2O_3$

1) $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$

2) $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$

3) $NH_4NO_3 + NaOH = NH_3\uparrow + NaNO_3 + H_2O$

4) $N_2 + O_2 = 2NO$

5) $2NO + O_2 = 2NO_2$

6) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$

7) $4HNO_3 \xrightarrow{\text{свет, нагрев}} 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$

8) То же, что и реакция 2.

9) $3HNO_3 + Fe(OH)_3 = Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$

10) $4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$

14. Практически все требуемые реакции написаны в ответах на задание 12. Здесь приведем лишь две последние реакции:

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$

$Cu + Cl_2 = CuCl_2$

§ 25.5

7. В галогенидах фосфор может проявлять валентности III и V. Так как в условии задания никаких данных для выбора валентности нет, то придется исследовать оба случая. Начать надо с более вероятного, т. е. с более часто встречающейся валентности V.

Уравнение реакции гидролиза (галоген обозначим буквой Г):

$$PГ_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HГ$$

Реакция нейтрализации образовавшихся кислот:

$$H_3PO_4 + 5HГ + 8NaOH = Na_3PO_4 + 5NaГ + 8H_2O$$

Видим, что на 1 моль галогенида фосфора расходуется 8 моль гидроксида натрия. Вычисляем количество галогенида по пропорции

$PГ_5$		NaOH
1 моль	—	8 моль
x	—	$3 \cdot 0{,}055$ моль

$$x = \frac{1 \cdot 3 \cdot 0{,}055}{8} = 0{,}021 \text{ моль}$$

Отсюда молярная масса галогенида $M = 4{,}54$ (г)/0,021 (моль) = = 216 г/моль. На пять атомов галогена приходится $M(PГ_5) - M(P)$ = = 216 − 31 = 185. Следовательно, относительная атомная масса галогена $M_r = 185/5 = 37$, что практически соответствует хлору.

Таким образом, ответ PCl_5.

Следует проверить и второй случай — $PГ_3$. Проведем те же процедуры:

$PГ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HГ$

$H_3PO_3 + 3HГ + 5NaOH = Na_2HPO_3 + 3NaГ + 5H_2O$

(Отметим, что фосфористая кислота H_3PO_3, несмотря на наличие трех атомов водорода, двухосновная. Один из атомов водорода соединен с атомом фосфора и не может замещаться на металл

$(H{-}O)_2P(H){=}O$

Ведь вас не удивляет, что, например, в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH, содержащей четыре атома водорода, лишь один замещается на металл.)

$PГ_3$		NaOH
1 моль	—	5 моль
x	—	$3 \cdot 0{,}055$ моль

$$x = \frac{1 \cdot 3 \cdot 0{,}055}{5} = 0{,}033 \text{ моль}$$

Отсюда молярная масса галогенида $M = 4{,}54$ (г)/0,033 (моль) = = 137,6 г/моль. На три атома галогена приходится $M(PГ_3) - M(P)$ = = 137,6 − 31 = 106,6. Следовательно, относительная атомная масса галогена $M_r = 106{,}6/3 = 35{,}5$, что лучше соответствует хлору, чем вариант с пятивалентным фосфором.

Таким образом, правильный ответ PCl_3.

8.

$$\begin{array}{c|l} 3 & P_2O_3 + 5H_2O - 4e^- = 2PO_4^{3-} + 10H^+ \\ 4 & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3P_2O_3 + 15H_2O + 4NO_3^- + 16H^+ = 6PO_4^{3-} + 30H^+ + 4NO + 8H_2O$$

$$3P_2O_3 + 7H_2O + 4NO_3^- = 6PO_4^{3-} + 14H^+ + 4NO$$

$$+ 4H^+ \qquad\qquad + 4H^+$$

$$3P_2O_3 + 7H_2O + 4HNO_3 = 6H_3PO_4 + 4NO$$

9. (См. ответ на задание 10 в § 24.10.)

1) KH_2PO_4 и K_2HPO_4

2) K_2HPO_4

3) K_2HPO_4 и K_3PO_4

4) K_3PO_4

5) K_3PO_4 и KOH

10. 1) K_2HPO_4, KH_2PO_4, K_2SO_4

2) KH_2PO_4, K_2SO_4

3) KH_2PO_4, K_2SO_4 и H_3PO_4

4) K_2SO_4 и H_3PO_4

5) $KHSO_4$, K_2SO_4 и H_3PO_4

6) $KHSO_4$, H_2SO_4 и H_3PO_4

11. Вычисляем количества веществ-реагентов:

$\nu(KH_2PO_4) = CV = 0{,}1$ (моль/л) · 0,080 (л) = 0,008 моль.

$\nu(KOH) = CV = 0{,}16$ (моль/л) · 0,025 (л) = 0,004 моль.

Составляем уравнение реакции с учетом того, что количество KOH вдвое больше количества KH_2PO_4:

$KH_2PO_4 + 2KOH = K_3PO_4 + 2H_2O$

Видим, что количество K_3PO_4 равно количеству KH_2PO_4, т. е. 0,008 моль.

12. $\nu(NaH_2PO_4) = CV = 0{,}2$ (моль/л) · 0,050 (л) = 0,01 моль,

$\nu(HCl) = CV = 0{,}5$ (моль/л) · 0,100 (л) = 0,05 моль.

Исходя из единственно возможного уравнения реакции

$NaH_2PO_4 + HCl = H_3PO_4 + NaCl$

делаем заключение, что здесь в избытке имеется соляная кислота. Полностью прореагировала соль NaH_2PO_4 с образованием эквивалентных количеств $\nu(H_3PO_4) = 0{,}01$ моль и $\nu(NaCl) = 0{,}01$ моль. Кроме того, в растворе остался избыток соляной кислоты в количестве 0,05 – 0,01 = 0,04 моль.

13. Вычисляем количества веществ-реагентов:

$\nu(H_3PO_4) = CV = 6$ (моль/л) · 0,0005 (л) = 0,003 моль.

Массу гидроксида бария найдем из пропорции

10 — x

103,89 г — 3,89 г $\qquad x = 0{,}374$ г

Отсюда количество гидроксида бария

$\nu(Ba(OH)_2) = m/M = 0{,}374$ (г)/171 (г/моль) = 0,002 моль

Возможные реакции:

1) $2H_3PO_4 + Ba(OH)_2 = Ba(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$

2) $H_3PO_4 + Ba(OH)_2 = BaHPO_4 + 2H_2O$

3) $2H_3PO_4 + 3Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$

(Мы не рассматриваем возможность образования оснóвного фосфата бария, так как он не существует из-за неминуемой реакции

$$2(BaOH)_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 3Ba(OH)_2$$

с выпадением осадка.)

Исходные количества реагентов не соответствуют ни одному из написанных уравнений. При этом уравнение 3 можно вообще не рассматривать, так как соответствующая реакция требует, чтобы выполнялось условие $\nu(Ba(OH)_2) > \nu(H_3PO_4)$, а здесь наоборот $\nu(Ba(OH)_2) < \nu(H_3PO_4)$.

Вывод: образуется смесь веществ $Ba(H_2PO_4)_2$ и $BaHPO_4$. Чтобы вычислить их количества, можно исходить из любой из двух первых реакций. За исходное уравнение удобнее принять уравнение 2.

В этой реакции на имеющееся количество гидроксида бария (0,002 моль) расходуется столько же фосфорной кислоты и образуется 0,002 моль гидрофосфата. Остается в избытке кислота 0,003 – 0,002 = 0,001 моль H_3PO_4, и она вступает в реакцию

$$H_3PO_4 + BaHPO_4 = Ba(H_2PO_4)_2$$

В этой реакции на 0,001 моль H_3PO_4 расходуется столько же $BaHPO_4$ и образуется столько же $Ba(H_2PO_4)_2$.

Таким образом, в полученном растворе количества веществ (соединений бария) равны:

$\nu(BaHPO_4) = 0{,}001$ моль и $\nu(Ba(H_2PO_4)_2) = 0{,}001$ моль.

§ 26.1

6Т. Правильный ответ Г. При движении по группе периодической системы элементов сверху вниз увеличивается размер атомов, поэтому уменьшается прочность химической связи в соединении, повышается реакционная способность вещества, в данном случае — окислительная активность.

15. 44,8 г.

16.

$$\underset{28\ \text{г/моль}}{\overset{x}{Si}} + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + \underset{2\cdot 22{,}4\ \text{л/моль}}{\overset{13{,}44\ \text{л}}{2H_2\uparrow}}$$

$x = m(Si) = 8{,}4$ г

$\omega(Si) = 8{,}4/20 = 0{,}42$, или 42%.

14 Зак. № 433 Гузей

17. Формулу оксида будем искать по его молярной массе.

При условиях, указанных в задаче (1 атм, 20 °C), 1 моль газа займет объем 22,4 (л/моль) · 293/273 = 24,0 л/моль (объем газа пропорционален абсолютной температуре). Следовательно, его молярная масса равна

$$M = 1{,}165 \text{ (г/л)} \cdot 24 \text{ (л/моль)} = 28 \text{ г/моль}.$$

Это соответствует оксиду углерода (II) CO.

Для решения задачи можно воспользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT$$

Однако это возможно только в том случае, если вы знаете и помните значение универсальной газовой постоянной при использовании различных единиц измерения объема и давления:

R = 8,31 Дж/(моль · К), если применены единицы системы СИ: для объема — м^3 и для давления — Па;

R = 0,082 л · атм/(моль · К), если использованы чаще применяемые на практике единицы — литры для объема и атмосферы для давления.

В этом случае

$$M = mRT/pV = \rho RT/p =$$
$$= 1{,}165 \text{ (г/л)} \cdot 0{,}082 \text{ (л} \cdot \text{атм/(моль} \cdot \text{К))} \cdot 293 \text{ (К)}/1 = 28 \text{ г/моль}.$$

18. $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{1} PbO \xrightarrow{2} Pb(OH)_2 \xrightarrow{3} PbO \xrightarrow{4} Pb \xrightarrow{5} PbCl_2$

1) $2Pb(NO_3)_2 \overset{t}{=} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

2) $PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

Как видите, не все превращения можно осуществить непосредственно. Обратите также внимание, что мы написали уравнение реакции с азотной кислотой, а не соляной или серной, так как нам необходимо получить растворимую соль, чтобы она могла реагировать с раствором щелочи.

3) $Pb(OH)_2 \overset{t}{=} PbO + H_2O$

4) $2PbO + C \overset{t}{=} 2Pb + CO_2$

или

$PbO + H_2 \overset{t}{=} Pb + H_2O$

5) $Pb + Cl_2 \overset{t}{=} PbCl_2$

Нельзя использовать соляную кислоту, так как $PbCl_2$ малорастворим и, образуясь на поверхности металла при контакте его с кислотой, препятствует дальнейшему прохождению реакции.

19. Оксид кремния $\xrightarrow{1}$ кремниевая кислота $\xrightarrow{2}$ силикат натрия $\xrightarrow{3}$ оксид кремния $\xrightarrow{4}$ кремний

1) $SiO_2 + 2NaOH \overset{t}{=} Na_2SiO_3 + H_2O$

(реакция проводится в расплаве NaOH)

$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$

2) $H_2SiO_3 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + 2H_2O$

3) $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$

$H_2SiO_3 \overset{t}{=} SiO_2 + H_2O$

4) $SiO_2 + Mg \overset{t}{=} Si + MgO$

От MgO можно избавиться действием на смесь соляной кислотой или

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow$ (образуется именно CO, а не CO_2, так как реакция проводится при очень высокой температуре).

20. 3,5 · 10^{23} атомов.

21. Соль A дает щелочную среду (судя по окраске лакмуса), следовательно, она образована сильным основанием и слабой кислотой. Раствор соли Б — нейтральный, следовательно, соль образована сильными основанием и кислотой.

Будем рассуждать так. Обе соли образованы сильными основаниями, т. е. щелочами, следовательно, элементами IA и/или IIA групп периодической системы. Щелочные металлы в большинстве случаев образуют растворимые соединения. Следовательно, катион надо выбирать среди элементов IIA группы.

Из нерастворимых солей слабых кислот щелочноземельных элементов в первую очередь следует назвать карбонаты, а также силикаты. Таким образом (используя только наиболее обычные вещества), можно составить следующую таблицу.

Соль А		Соль В		Состав осадка
Катионы	Анионы	Катионы	Анионы	
Na^+, K^+	CO_3^{2-}	Ca^{2+}, Ba^{2+}	Cl^-, NO_3^-	$CaCO_3$, $BaCO_3$
	SiO_3^{2-}			$CaSiO_3$, $BaSiO_3$

22. (См. ответ на предыдущее задание.) Например:

Соль А	Соль В	Осадок
$BaCl_2$	$FeSO_4$	$BaSO_4$

23. (См. ответ на предыдущее задание.) Например:

Соль А	Соль В	Осадок
Na_2S	$FeSO_4$	FeS

24. $\nu(K_2CO_3) = CV = 0{,}2$ (моль/л) $\cdot$ 0,1 (л) = 0,02 моль,

$\nu(CO_2) = V/V_M = 0{,}224$ (л)/22,4 (л/моль) = 0,01 моль.

Из уравнения реакции

$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$

видим, что в недостатке CO_2, который прореагирует весь; при этом образуется 0,02 моль $KHCO_3$. Кроме того, в реакционной смеси останется 0,01 моль K_2CO_3.

§ 26.2

8. Железо. Теплота адсорбции аммиака на нем наибольшая, т. е. с ним осуществляется наибольшее взаимодействие, способное изменить свойства адсорбированной молекулы.

9. Везде, где приходится работать в ядовитой атмосфере. К сожалению, имеется еще много химических производств, где воздух содержит ядовитые вещества. Кроме того, существует реальная опасность аварий.

10. $M_r(Cl_2) = 71$, а для главных составных частей воздуха — $M_r(N_2) = 28$ и $M_r(O_2) = 32$, что намного меньше.

11. Сахар выделяют из растительного сырья, растворяя его в воде. При этом в раствор, кроме сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$, т. е. сахара, переходит большое число значительно более высокомолекулярных органических веществ. При введении в сахарный сироп активированного угля на нем адсорбируются, т. е. выделяются из раствора, как раз вещества-примеси, так как они имеют более сложные молекулы, чем молекулы сахарозы.

12. С понижением температуры адсорбция, как это видно из рисунка, усиливается.

14. SiO_2. Возможно также содержание в нем некоторого количества воды.

15. Хроматография — метод разделения или анализа смесей веществ, основанный на их различном взаимодействии (часто адсорбции) с неподвижной фазой (например, бумагой), что обусловливает их различную способность перемещаться с подвижной фазой (растворителем).

§ 26.3

8. Более ядовито вещество, обладающее большей реакционной способностью, — вещество с менее прочной молекулой. В данном случае это силан.

11. Продукт реакции — смесь SiO_2 и H_2O.

$$\underset{2\cdot 62\text{ г/моль}}{\overset{1\text{ г}}{2Si_2H_6}} + 7O_2 = \underset{4\cdot 80\text{ г/моль}}{\overset{x_1}{4SiO_2}} + \underset{6\cdot 18\text{ г/моль}}{\overset{x_2}{6H_2O}}$$

$x_1 = 2{,}6$ г $\quad x_2 = 0{,}9$ г.

Всего «мокрого песка» 3,5 г.

(Обратите внимание на число знаков после запятой в числовом значении массы. В условии указана масса дисилана 1 г — число с одной значащей цифрой. Результат должен быть выражен также числом с одной значащей цифрой. В крайнем случае можно привести на одну значащую цифру больше, что мы и сделали в данном случае.)

§ 27.1

1. Общее — смещенность электронной плотности к одному из соединившихся атомов. Отличное — не очень большое смещение электронной плотности при образовании полярной связи и очень сильное при образовании ионной связи. Таким образом, в данном случае различие не качественное, а количественное, т. е. непринципиальное.

2. Аквакомплексами называются комплексные соединения (ионы), в которых лигандами[1] являются молекулы воды. В гидроксокомплексах лиганды — гидроксид-ионы.

§ 27.2

1. Однозначный ответ невозможен. В зависимости от условий (концентрация, pH, температура) в растворе могут существовать различные ионы и молекулы.

---

[1] Лиганд — термин из химии комплексных соединений. Обозначает атом, или молекулу, или ион, которые окружают центральный атом.

2. Одна частица имеет поверхность, равную $6 \cdot 10^2$ нм^2, что составляет $6 \cdot 10^2 \cdot (10^{-9})^2 = 6 \cdot 10^{-16}$ м^2.

Следовательно,

необходимое число частиц $10\,000 : (6 \cdot 10^{-16}) = 1{,}7 \cdot 10^{19}$,

их объем $1{,}7 \cdot 10^{19} \cdot (10 \cdot 10^{-9})^3 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ м^3

и масса 3 г/см$^3 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ м$^3 \cdot 100^3$ см^3/м$^3 = 51$ г.

$$\begin{array}{lcl} x & & 51\ \text{г} \\ Al_2(SO_4)_3 & — & 2Al(OH)_3 \\ 342\ \text{г/моль} & — & 2 \cdot 78 \end{array} \qquad x = \frac{51 \cdot 342}{2 \cdot 78} = 112\ \text{г}$$

Правда, не много в сравнении с огромной поверхностью?

3. Геометрия молекулы определяется углами, образуемыми связями между атомами в молекуле.

«Лобовое» решение задачи. В данном случае речь идет об угле ClAlCl — угол α в равнобедренном треугольнике AlClCl (рис. О.3).

$\sin(\alpha/2) = 0{,}357/2 : 0{,}206 = 0{,}867$. По таблице тригонометрических функций находим: $\alpha/2 = 60°$ и $\alpha = 120°$. Следовательно, молекула плоская (рис. О.4).

Задачу можно решить иначе. Четырехатомная молекула типа $AlCl_3$ (центральный атом и три одинаковых лиганда), как правило, может иметь две конфигурации: правильный треугольник (рис. О.4) или тригональная пирамида (рис. О.5). В первом случае $\angle$ ClAlCl = 120°, во втором — $\angle$ ClAlCl = ? (зависит от длин связей и может быть, например, в NH_3 $\angle$ HNH = 107,8°, в PH_3 $\angle$ HPH = = 93,5°, в PCl_3 $\angle$ ClPCl = 100°).

Проверим первый вариант. В этом случае $\angle$ ClAlCl = 120°, $\sin(\alpha/2) = \sin 60° = 0{,}866$, что соответствует найденной выше величине, рассчитанной по длинам связей.

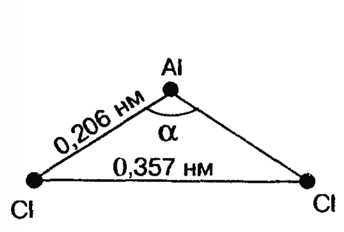


Рис. О.3. Δ ClAlCl

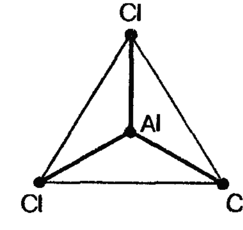


Рис. О.4. *Геометрия молекулы* $AlCl_3$

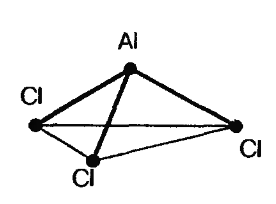


Рис. О.5. *Возможная, но не реализуемая геометрия молекулы* $AlCl_3$

Центральный атом — Al, вернее его валентные орбитали, находится в состоянии sp^2-гибридизации. Позже, в учебнике «Химии 11», мы объясним, что это такое.

4. Образование осадка:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Растворение осадка:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAl(OH)_4$$

Таким образом, видим, что для выполнения условий задачи на 1 моль $Al_2(SO_4)_3$ требуется 7 моль NaOH. Отсюда соотношения:

$$\begin{array}{lcl} Al_2(SO_4)_3 & & 7NaOH \\ 342\ \text{г/моль} & — & 7 \cdot 40\ \text{г/моль} \\ 6{,}84\ \text{г} & — & x \end{array}$$

$$x = \frac{6{,}84 \cdot 40}{342} = 5{,}6\ \text{г}$$

Масса 50%-ного раствора NaOH $m = 5{,}6/50 \cdot 100 = 11{,}2$ г.

5. Со щелочью реагирует только алюминий:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2NaAl(OH)_4 + 3H_2\uparrow$$

Отсюда

$$\begin{array}{lcl} 2Al & & 3H_2 \\ 2 \cdot 27\ \text{г/моль} & — & 3 \cdot 22{,}4\ \text{л/моль} \\ x & — & 0{,}020\ \text{л} \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 27 \cdot 0{,}020}{3 \cdot 22{,}4} = 0{,}016\ \text{г}$$

Масса сплава $m = 0{,}016/0{,}7 = 0{,}023$ г.

6. $Al \xrightarrow{1} Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{2} Al(NO_3)_3 \xrightarrow{3} Al(OH)_3 \xrightarrow{4} Na[Al(OH)_4]$

$Al(OH)_3 \xrightarrow{5} NaAlO_2$

1) $2Al + 3H_2SO_{4,\ \text{разбав}} = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

2) $Al_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3BaSO_4\downarrow$

или

$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$ (щелочь не в избытке)

$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$

3) $Al(NO_3)_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$ (щелочь не в избытке)

4) $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$

5) $Al(OH)_3 + NaOH \overset{t}{=} NaAlO_2 + 2H_2O\uparrow$

7. При взаимодействии сульфида натрия Na_2S и иодида алюминия AlI_3 в результате реакции обмена должны были бы образо-

ваться иодид натрия NaI и сульфид алюминия Al_2S_3. Но так как сульфид алюминия — соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием, она необратимо гидролизуется [redacted] присутствии воды:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Поэтому при смешении растворов сульфида натрия и иодида алюминия идут процессы, которые суммарно можно выразить следующим уравнением:

$$3Na_2S + 2AlI_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaI$$

Таким образом, [redacted] растворе будут находиться ионы Na^+ и I^- [redacted] иодида натрия, а также избыток сульфид-ионов S^{2-}, часть из которых [redacted] результате гидролиза

$$S^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HS^- + OH^-$$

превращается в гидросульфид- и гидроксид-ионы.

8. Здесь точно та же ситуация, что и [redacted] предыдущем задании. Идет реакция

$$3Na_2CO_3 + Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 3Na_2SO_4$$

3 моль 1 моль

x 0,02 · 0,025 моль $x = 0{,}0015$ моль

$V(Na_2CO_3) = \nu/C = 0{,}0015$ (моль)/0,15 (моль/л) = 0,01 л = 10 мл.

Отметим здесь еще раз, что запись значений величин [redacted] уравнениях в виде именованных чисел (с единицами измерения) позволяет избежать многих ошибок, так как имеется контроль по размерности величины в ответе.

§ 28.1

3.

$$\begin{array}{ccccc} 3{,}9\ \text{г} & & x_1 & & x_2 \\ 2K & + 2H_2O = & 2KOH & + & H_2\uparrow \\ 2\cdot 39\ \text{г/моль} & & 2\cdot 56\ \text{г/моль} & & 2\ \text{г/моль} \end{array}$$

$x_1 = 5{,}6$ г; $x_2 = 0{,}1$ г

Масса раствора:
m = 200 (г H_2O) + 3,9 (г K) – 0,1 (г H_2) = 203,8 г.
Масса растворенного вещества:
m(KOH) = x_1 = 5,6 г.
Концентрация раствора:
ω = 5,6/203,8 · 100 = 2,7%.
Объем водорода:
$V = m/M \cdot V_M$ = 0,1 (г)/2 (г/моль) · 22,4 (л/моль) = 1,2 л.

4. [redacted] 100 г воды растворяется 0,0006 г $Mg(OH)_2$. Из-за малости последней величины можно принять, что такое количество гидроксида магния содержится в 100 г раствора (в 100,0006 г на самом деле). С учетом плотности раствора ρ = 1 г/см^3 найдем, что [redacted] 1 л раствора содержится 0,006 г $Mg(OH)_2$, что составляет

C = 0,006 (г/л)/58 (г/моль) = 0,0001 моль/л.

5. [redacted] таком разбавленном растворе (C = 0,0001 моль/л) гидроксид магния полностью диссоциирован:

$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2OH^-$

Следовательно,

$[OH^-] = 2C(Mg(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-4}$ и

$[H^+] = K_в/[OH^-] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-11}$.

$pH = -\lg[H^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-11}) = 10{,}3$.

6. (См. ответ на задание 4.)

$C(Ca(OH)_2)$ = 1,6 (г/л)/74 (г/моль) = 0,02 моль/л.

7. (См. ответ [redacted] задание 5.)

$[OH^-] = 2C(Ca(OH)_2) = 4 \cdot 10^{-2}$ и $[H^+] = K_в/[OH^-] =$

$= 10^{-14}/4 \cdot 10^{-2} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$

$pH = -\lg[H^+] = -\lg(2{,}5 \cdot 10^{-13}) = 12{,}6$.

8. Гидроксид бериллия очень малорастворим, и в его насыщенном растворе практически нет ионов OH^-. Поэтому фенолфталеин останется бесцветным (он изменяет окраску при pH > 9).

13. Массу растворенного вещества m(KOH) найдем по уравнению реакции:

$$\begin{array}{ccc} 18{,}8\ \text{г} & & [redacted] \\ K_2O + 2H_2O & = & 2KOH \\ 94\ \text{г/моль} & — & 2\cdot 56\ \text{г/моль} \end{array}$$

$$x = \frac{18{,}8 \cdot 2 \cdot 56}{94} = 22{,}4\ \text{г}$$

Масса раствора:
[redacted] = 22,4 : 5,6 · 100 = 400 г.
Масса воды:
$m(H_2O)$ = 400 – 22,4 = 377,6 г, [redacted] 377,6 мл.

Ответ — последняя величина. Строго говоря, если следовать догмам учебного курса, количество воды — химического вещества — должно выражаться в молях. Но [redacted] практике этим требованием пренебрегают [redacted] количеством вещества называют также массу (для твердых веществ) и объем (для жидких и газообразных). Авторы условия задачи имели [redacted] виду именно объем воды, [redacted] [redacted] число ее молей.

14. Происходит реакция

$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O$$

В новом растворе окажутся карбонат натрия и реагент (гидроксид или гидрокарбонат натрия), находящийся в избытке. Как и для всех задач на «избыток — недостаток», решение начинаем с вычисления количеств реагентов:

$\nu(NaOH) = 50{,}0$ (г) $\cdot$ 0,100 : 40 (г/моль) = 0,125 моль,

$\nu(NaHCO_3) = 100$ (г) $\cdot$ 0,050 : 84 (г/моль) = 0,060 моль.

В новом растворе находятся 0,060 моль Na_2CO_3 и 0,125 − 0,060 = 0,065 моль NaOH.

Масса раствора $m = 50 + 100 = 150$ г.

$m(Na_2CO_3) = 0{,}060 \cdot 106 = 6{,}36$ г; $\omega(Na_2CO_3) = \frac{6{,}35}{150} \cdot 100 = 4{,}24\%$.

$m(NaOH) = 0{,}065 \cdot 40 = 2{,}6$ г; $\omega(NaOH) = \frac{2{,}6}{150} \cdot 100 = 1{,}73\%$.

15. Масса раствора:

$m = 780 \cdot 1{,}225 + 140 \cdot 1{,}115 = 1111{,}6$ г.

Масса растворенного вещества:

$m(NaOH) = 780 \cdot 1{,}225 \cdot 0{,}2 + 140 \cdot 1{,}115 \cdot 0{,}1 = 206{,}7$ г.

Концентрация раствора:

$\omega = 206{,}7/1111{,}6 = 0{,}186$, или 18,6%.

16. Соляная кислота нейтрализовала раствор, содержавший NaOH и KOH. Суммарное количество NaOH + KOH (число молей) равно количеству (молей) HCl, израсходованной в соответствии с уравнениями реакций:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

$\nu(NaOH) + \nu(KOH) = \nu(HCl) = m(HCl)/M(HCl) = V_{\rho\omega}/M =$

$= \frac{72{,}89(\text{мл}) \cdot 1{,}1(\text{г/мл}) \cdot 0{,}2}{36{,}5(\text{г/моль})} = 0{,}44$ моль

Чтобы определить количество вещества в исходной смеси оксидов, из полученной величины необходимо отнять количество вещества KOH, который уже был в растворе

$\nu(KOH)_{исх} = m(KOH)/M(KOH) = m\omega/M =$

$= 100$(г) $\cdot$ 0,15/56 (г/моль) = 0,27 моль.

Следовательно, из оксидов образовалось

0,44 − 0,27 = 0,17 моль NaOH + KOH.

Из каждого моля оксида натрия или калия получается два моля щелочи в соответствии с уравнением реакции

$$M_2O + H_2O = 2MOH$$

Следовательно, смесь оксидов содержит 0,17 : 2 = 0,085 моль вещества.

Обозначим массу оксида натрия в смеси x и оксида калия y.

Составляем систему уравнений, в которой первое связывает массы оксидов, а второе — их количества:

$$\begin{cases} x + y = 6 \\ x/62 + y/94 = 0{,}085 \end{cases}$$

Для рационального решения этой системы умножим второе уравнение на 94 и вычтем из него первое:

$$\begin{cases} x + y = 6 \\ \underline{1{,}51x + y = 7{,}89} \end{cases}$$

$0{,}51x = 1{,}89 \qquad x = 3{,}9$

Отсюда $m(Na_2O) : m(K_2O) = 3{,}9 : 2{,}1 = 1{,}9$ раза.

§ 28.2

1. На рисунке 28.3 заряд кусочка металла равен 0. На рисунке 28.4 он равен −2 в единицах заряда электрона. В кулонах это составит

$-2 \cdot 96\,500$ (Кл/моль)[1]$/6 \cdot 10^{23}$ (1/моль) $= -3 \cdot 10^{-19}$ Кл.

2. Рисунок 28.5 с очевидностью показывает, что измеряется относительный электродный потенциал одного металла по другому.

§ 28.3

2. Противоречия нет. Здесь не атомы, а ионы. В ионе Na^+ на один энергетический уровень меньше, чем в ионе Cl^-, поэтому он и меньше. А в нейтральных атомах число уровней одинаково, по три, но у хлора заряд ядра больше, поэтому его атом меньше.

4. На электродах в результате разряда ионов их концентрации понижаются. Ионы из мест с большей концентрацией (вдали от электродов) перемещаются в места с меньшей концентрацией (вблизи электродов).

5. При проведении электролиза хлорида натрия используют его в виде расплава. Следовательно, температура процесса должна быть выше температуры плавления соли, которая и равна, очевидно, 801 °C.

6. На аноде разряжаются ионы кислорода O^{2-} и выделяется кислород O_2. Но представьте условия: 1000 °C! Да еще кислород в момент выделения атомарный. Поэтому графитовые электроды просто горят и образуется смесь оксидов углерода (II) и (IV).

---

[1] 96 500 Кл — число Фарадея — заряд (в кулонах) $6 \cdot 10^{23}$ электронов.

11. Очищенный от оксидной пленки алюминий (а именно такой, очевидно, образуется в процессе электролиза) быстро реагирует с водой, вытесняя из нее водород. Поэтому электролизом водного раствора сульфата алюминия (или другой растворимой соли) металлический алюминий получить нельзя. В то же время изделия из алюминия, покрытого естественной оксидной пленкой, с водой не взаимодействуют.

12. У катода.

15. На катоде выделяется водород, на аноде — кислород в том же количественном отношении, что и в воде, т. е. 2 : 1. Таким образом, $V(O_2) = 5$ л.

Обратите внимание, что этот результат не зависит от условий (давления, температуры), так как для обоих газов они одинаковы.

22. Моль — это количество химического вещества (а не электронов), содержащее столько структурных единиц (которые должны быть указаны), сколько содержится атомов в 12 г (точно) изотопа углерода ^{12}C (т. е. содержащего в ядре по 6 протонов и нейтронов). Таково точное определение моля как единицы количества вещества.

24. Сначала вычислим количество прошедшего через расплав электричества:

$Q = I \cdot \tau = 6{,}4\ (А) \cdot 30\ (мин) \cdot 60\ (с/мин) = 11\ 520$ Кл.

Обозначим валентность металла в расплаве n и его молярную массу A. Тогда процесс на катоде можно изобразить так:

$M^{n+} + ne^- = M$

$96\ 500n$ Кл — A г/моль

$11\ 520$ Кл — $1{,}07$ г Отсюда $A = \dfrac{96\ 500n \cdot 1{,}07}{11\ 520} = 9{,}0n$.

Далее составим таблицу:

n	1	2	3	4
A	9	18	27	32

Сопоставим найденные атомные массы с массами химических элементов, приведенных в периодической системе. Видим, что всем условиям отвечает Al.

Формула хлорида $AlCl_3$.

§ 29.1

2. Это Ca и Ga. Они изображены, чтобы показать, в чем состоит «переход», осуществляемый «переходными элементами».

3. Cu и Cr.

5. $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$

$3Zn + Fe_2(SO_4)_3 = 3ZnSO_4 + 2Fe\downarrow$

$Fe + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4$

$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$

Таким образом, имеем шесть веществ. Соли могут быть выделены из растворов упариванием.

Авторы указали, что электролизом пользоваться не следует, но не запретили термическое воздействие. При нагревании сухих сульфатов возможны реакции:

$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$

$2Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe_2O_3 + 6SO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$

В обеих этих реакциях может образоваться и SO_3.

6. Железо $\xrightarrow{1}$ оксид железа (III) $\xrightarrow{2}$ сульфат железа (III) $\xrightarrow{3}$ гидроксид железа (III) $\xrightarrow{4}$ нитрат гидроксожелеза (III) $\xrightarrow{5}$ нитрат железа (III)

1) $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$ (можно подобрать условия, при которых образуется именно этот оксид железа, а не FeO или Fe_3O_4).

2) $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

3) $Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$

4) $Fe(OH)_3 + 2HNO_3 = Fe(OH)(NO_3)_2$[1] $+ 2H_2O$ (при недостатке азотной кислоты)

5) $Fe(OH)(NO_3)_2 + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_2O$

7. Железо $\xrightarrow{1}$ хлорид железа (III) $\xrightarrow{2}$ гидроксид железа (III) $\xrightarrow{3}$ оксид железа (III) $\xrightarrow{4}$ железо $\xrightarrow{5}$ хлорид железа (II)

1) $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$

2) $FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

3) $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$

4) $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

5) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$

[1] Группа OH, выступающая в роли лиганда, называется гидроксогруппой. В таком качестве вы с нею уже встречались, когда рассматривались гидроксокомплексы алюминия. По аналогии с кислыми солями, названия которых включают приставки гидро- или дигидро- в зависимости от числа атомов водорода в составе соли, также называются и осно́вные соли. Дигидроксонитрат железа (III) имеет формулу $Fe(OH)_2NO_3$.

§ 29.2

2Т. Правильный ответ Г. Имеет смысл помнить, что энергии в 1 эВ/атом соответствует энергия ~100 кДж/моль (96,5 кДж/моль на самом деле).

4. Как правило, максимальная валентность равна номеру группы. Однако имеется большое число исключений. В частности, элементы IB группы проявляют более высокие, а элементы VIIIB группы более низкие максимальные валентности. Исключения свидетельствуют о том, что это только правило, не имеющее строгого физического обоснования.

8. Раствор аммиака — это раствор основания (хотя и слабого). Поэтому из водных растворов солей он осаждает нерастворимые основания. Однако, как указывается в параграфе, гидроксид серебра совершенно неустойчив и разлагается в момент образования, выделяя воду. Поэтому в осадок выпадает оксид серебра:

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH = Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O$$

В избытке раствора аммиака образуется гидроксид (а не «оксид») диамминсеребра:

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

9. КЧ = 2.

10. Медь окисляется ионом железа (III):

$Cu + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$ ($Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4$)

11.

$Ag_2O \xrightarrow{1} AgCl$; $AgNO_3 \xrightarrow{2} Ag_2O$; $Ag \xrightarrow{3} AgNO_3$; $Ag \xrightarrow{4} AgCl$; $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 \xrightarrow{5} [Ag(NH_3)_2]OH$; $[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{6} C_3H_3Ag$; $C_3H_3Ag \xrightarrow{7} Ag_2SO_4$; $Ag_2SO_4 \xrightarrow{8} [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$; $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 \xrightarrow{9} AgCl$; $Ag_2O \xrightarrow{10} [Ag(NH_3)_2]OH$; $C_3H_3Ag \xrightarrow{11} AgNO_3$; $Ag \xrightarrow{12} Ag_2SO_4$

1) $Ag_2O + 2HCl = 2AgCl\downarrow + H_2O$

2) $2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$

3) $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

4) $2Ag + Cl_2 = 2AgCl$

5) $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2[Ag(NH_3)_2]OH + BaSO_4\downarrow$

6) $[Ag(NH_3)_2]OH + CH{\equiv}C{-}CH_3$[1] $\longrightarrow$
$\longrightarrow AgC{\equiv}C{-}CH_3\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

7) $2AgC{\equiv}C{-}CH_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2CH{\equiv}C{-}CH_3\uparrow$

8) $Ag_2SO_4 + 4NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

9) $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + 6HCl = 2AgCl\downarrow + 4NH_4Cl + H_2SO_4$

10) $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$

11) $AgC{\equiv}C{-}CH_3 + HNO_3 = AgNO_3 + CH{\equiv}C{-}CH_3\uparrow$

12) $2Ag + 2H_2SO_{4,конц} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

12. $Cu_2O \xrightarrow{1} X_1 \xrightarrow{2} CuSO_4 \xrightarrow{3} X_2 \xrightarrow{4} CuCl_2 \xrightarrow{5} X_3 \xrightarrow{6} Cu_2O$

1) $2Cu_2O + O_2 = 4CuO\ (X_1)$

2) $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

3) $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow\ (X_2) + Na_2SO_4$

4) $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$

5) $CuCl_2 + Fe = Cu\ (X_3) + FeCl_2$

6) $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$ (при недостатке кислорода)

§ 29.3

6. Уравнения реакций:

$CuCl_2 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$
Голубой

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$
Ярко-синий

$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$
Белый

$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$
Бесцветный

В обоих случаях при приливании первых порций реактива (аммиака или щелочи) выпадают осадки, но разного цвета. Оба эти осадка — гидроксиды, и при прибавлении избытка реактива

---

[1] Метилацетилен вам должен быть известен из курса IX класса. Атом водорода, соединенный с атомом углерода, при котором имеется тройная связь, может замещаться на металл. О подобном соединении — карбиде кальция мы говорили в § 26.3.

они растворяются. Но в одном случае получается ярко-синий раствор, а в другом — бесцветный. При этом медь образует катионный амминокомплекс, а цинк — анионный, гидроксокомплекс. В обоих этих комплексных ионах КЧ = 4.

7. В условии даны количества[1] обоих реагентов. Следовательно, это задача на «избыток — недостаток». Начинать решение таких задач необходимо с определения количеств (в молях) каждого реагента.

$\nu(Na_2[Zn(OH)_4]) = CV = 0{,}05$ (моль/л) $\cdot$ 0,050 (л) = 0,0025 моль

$\nu(CO_2) = pV/RT = 100 \cdot 10^3$ (Па) $\cdot$ $61{,}9 \cdot 10^{-6}$ (м^3)/

/(8,31 (Дж/моль $\cdot$ К) $\cdot$ 298 (К)) = 0,0025 моль.

(*Обратите внимание на перевод всех единиц в систему СИ.*)

Теперь запишем уравнение реакции:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + CO_2 = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2CO_3 + H_2O$$

или

$$Na_2[Zn(OH)_4] + CO_2 = ZnCO_3\downarrow + 2NaOH + H_2O$$

В обоих случаях относительные количества реагентов (в молях) одинаковы. Без знания растворимости (без знания, какое вещество менее растворимо — именно оно должно образоваться) ответить однозначно нельзя. Поэтому целесообразно рассмотреть оба варианта. (На самом деле гидроксид цинка растворим несколько меньше, чем карбонат. Но это можно сказать, только обратившись к справочникам.)

Итак, количество вещества в осадке ν = 0,0025 моль.

$m(Zn(OH)_2) = \nu M$ = 0,0025 (моль) $\cdot$ 99 (г/моль) = 0,25 г,

$m(ZnCO_3) = \nu M$ = 0,0025 (моль) $\cdot$ 125 (г/моль) = 0,31 г.

8. (См. ответ на задание 10 из § 24.10.)

Идут реакции:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + HBr = Na[Zn(OH)_3] + NaBr + H_2O$$

$$Na[Zn(OH)_3] + HBr = Zn(OH)_2\downarrow + NaBr + H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + HBr = Zn(OH)Br + H_2O$$

$$Zn(OH)Br + HBr = ZnBr_2 + H_2O$$

---

[1] Еще раз повторим, что слово «количество» в химии имеет два значения. Во-первых, это может быть количество вещества в общеупотребительном смысле — масса, объем, концентрация в растворе. Во-вторых, это может быть количество вещества как физико-химический термин, обозначающий число молей вещества. В данном тексте мы использовали сначала первое, а затем второе значение этого слова.

10. Чтобы найти объем газа при данных условиях (при использовании уравнения Клапейрона — Менделеева $pV = \nu RT$), надо знать его количество ν.

$$\underset{2 \cdot 27\ \text{г/моль}}{\overset{0{,}4 \cdot 0{,}5\ \text{г}}{2Al}} + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + \underset{3\ \text{моль}}{\overset{x_1}{3H_2\uparrow}}$$

x_1 = 0,0037 моль

$$\underset{65\ \text{г/моль}}{\overset{0{,}6 \cdot 0{,}5\ \text{г}}{Zn}} + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Al(OH)_4] + \underset{1\ \text{моль}}{\overset{x_2}{H_2\uparrow}}$$

x_2 = 0,0046 моль

Общее количество газа ν = 0,0037 + 0,0046 = 0,0083 моль.

$V = \nu RT/p$ = 0,0083 (моль) $\cdot$ 8,31 (Дж/моль $\cdot$ К) $\cdot$ 303/

/1,01 $\cdot$ 10^5 (Па)[1] = 2,1 $\cdot$ 10^{-4} м^3 = 210 мл.

(Обратите внимание на удобство применения единиц системы СИ. Если вы их использовали в исходном выражении, то и результат получится в тех же единицах, которые затем могут быть переведены в другие удобные единицы, как это выполнено в данном случае. Вам не надо задумываться о соразмерности джоулей, паскалей и других единиц с единицами объема, которыми в системе СИ выступают кубические метры.)

11. 115 мг.

§ 29.4

6. Для промышленного использования выбирают максимально дешевые реагенты. Наиболее часто для окисления веществ в промышленности применяют кислород либо проводят электролиз.

8. В кислой среде хромат-ион не существует, он превращается в дихромат.

9. Больше 7.

11. (См. ответ на задание 10 в § 24.10.)

Идут реакции:

$$Cr(NO_3)_3 + NaOH = Cr(OH)(NO_3)_2 + NaNO_3$$

$$Cr(OH)(NO_3)_2 + NaOH = Cr(OH)_2NO_3 + NaNO_3$$

$$Cr(OH)_2NO_3 + NaOH = Cr(OH)_3\downarrow + NaNO_3$$

$$Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$$

$$Na[Cr(OH)_4] + NaOH = Na_2[Cr(OH)_5]$$

$$Na_2[Cr(OH)_5] + NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

---

[1] Давление 1 атм = 1,01 $\cdot$ 10^5 Па.

15 Зак. 433 Гузей

На самом деле по мере прибавления щелочи происходит постепенный переход от катиона гексааквахрома (III) через нерастворимый гидроксид хрома (III) к аниону гексагидроксохромату (III) (полная аналогия с тем, что происходит с ионом алюминия (III) в водных растворах при различных pH):

$$Cr(H_2O)_6^{3+} \rightarrow CrOH(H_2O)_5^{2+} \rightarrow Cr(OH)_2(H_2O)_4^{+} \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow \rightarrow$$
$$\rightarrow Cr(OH)_4(H_2O)_2^{-} \rightarrow Cr(OH)_5(H_2O)^{2-} \rightarrow Cr(OH)_6^{3-}$$

В формулах веществ (и ионов) в водном растворе лиганды — молекулы воды обычно не записываются.

12. Необходимо, чтобы произошла следующая суммарная реакция, по уравнению которой производим расчет:

$$\underset{392\ г/моль}{\overset{3{,}92\ г}{Cr_2(SO_4)_3}} + \underset{8 \cdot 56\ г/моль}{\overset{x}{8KOH}} = 2K[Cr(OH)_4] + 3K_2SO_4$$

$$x = 4{,}5\ г$$

Необходимо добавить еще 2,5 г KOH.

13. Нитрит калия как восстановитель будет реагировать с подкисленным раствором дихромата калия:

$KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

(В условии не сказано, какой кислотой подкислен раствор. Следовательно, мы имеем право выбрать.)

$$\begin{array}{c|c} 3 & NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+ \\ 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

$$3NO^{2-} + 3H_2O + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3NO_3^- + 6H^+ + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$
$$+3K^+ \quad +2K^+ \quad +4SO_4^{2-} +3K^+ \quad +2K^+ + 4SO_4^{2-}$$

$$3KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + K_2SO_4$$

14. С сероводородом, который окислится до свободной серы.

15. С бромидом аммония, который окислится до свободного брома.

16. $Mn \xrightarrow{1} X_1 \xrightarrow{2} Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{3} X_2 \xrightarrow{4} K_2MnO_4 \xrightarrow{5} X_3 \xrightarrow{6} Mn$

1) $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2\downarrow(X_1) + H_2\uparrow$ (Реакция происходит при кипячении воды с мелкораздробленным металлическим марганцем.)

2) $Mn(OH)_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$

3) $Mn(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2NaOH = MnO_2\downarrow(X_2) + 2NaNO_3 + 2H_2O$

4) $MnO_2 + Br_2 + 4KOH = K_2MnO_4 + 2KBr + 2H_2O$

5) $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow (X_3) + 4KOH$

(Соединение K_2MnO_4 неустойчиво в водном растворе и довольно быстро диспропорционирует — такого типа реакции описаны в § 23.4.) Приведем соответствующие полуреакции:

$$\begin{array}{c|c} 2 & MnO_4^{2-} - e^- = MnO_4^- \\ 1 & MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2 + 4OH^- \end{array}$$

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^-$$
$$+6K^+ \qquad\qquad + 6K^+$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH)$$

6) $3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3$

17. 1) $2K_2CrO_4 + 6KI + 4H_2O = 2KCrO_2 + 3I_2 + 8KOH$

2) $2Cr(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$

3) $Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O$

$KCrO_2 + HCl + H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + KCl$

4) $Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O$

5) $K_3[Cr(OH)_6] + PbO_2 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + \ldots$

(При подборе коэффициентов в этой реакции трудно обойтись без составления электронно-ионных уравнений.)

$$\begin{array}{c|c} 3 & PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O \\ 1 & 2Cr(OH)_6^{3-} - 6e^- = Cr_2O_7^{2-} + 5H_2O + 2H^+ \end{array}$$

$$3PbO_2 + 12H^+ + 2Cr(OH)_6^{3-} = 3Pb^{2+} + 11H_2O + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+$$

$$3PbO_2 + 10H^+ + 2Cr(OH)_6^{3-} = 3Pb^{2+} + 11H_2O + Cr_2O_7^{2-}$$
$$+5SO_4^{2-} \quad +6K^+ \qquad +6K^+ \quad +5SO_4^{2-}$$

$$3PbO_2 + 2K_3[Cr(OH)_6] + 5H_2SO_4 = 3PbSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

6) $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

7) $Cr_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2CrCl_3 + 3BaSO_4\downarrow$

8) $CrCl_3 + 6KOH = K_3[Cr(OH)_6] + 3KCl$

9) $K_3[Cr(OH)_6] + 2HCl = KCrO_2 + 2KCl + 4H_2O$

Последняя реакция протекает при осторожном подкислении с использованием точного количества кислоты, так как при [redacted] избытке может выпасть осадок гидроксида хрома (III), который при дальнейшем приливании кислоты растворится с образованием катиона хрома (III).

10) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

11) $Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4$

12) $Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$

§ 30.1

1. Более сильный окислитель PbO_2, так как атом свинца больше, чем атом олова, [redacted] химические связи [redacted] его оксиде [redacted] прочные, чем [redacted] SnO_2.

2. Более сильный восстановитель BiH_3, так как атом висмута больше, чем атом сурьмы, и химические связи [redacted] его гидриде менее прочные, чем в SbH_3.

§ 30.2

1. Все предложенные вещества отличаются по внешнему виду (так что для их различения никакие реактивы не нужны): CuO — черный порошок, ZnO — белый порошок, Cu — металл красного цвета, Zn — металл белого цвета. Реагентом может быть соляная кислота, которая не будет действовать на медь, дает водород при взаимодействии с цинком, образует голубой раствор с оксидом меди [redacted] бесцветный с оксидом цинка.

2. Подействуем водным раствором нитрата серебра. Идут реакции:

$HBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + HNO_3$
Коричневатый

$2KOH + 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
Бурый

$AlCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3$
Белый

Так как AgF растворим [redacted] воде, то реакция с NaF [redacted] произойдет.

3. (См. ответ на задание 3 из § 27.2.)
Электронная формула молекулы



показывает, что вокруг центрального атома имеется четыре максимума электронной плотности. Это значит, что угол между связями должен быть близок [redacted] тетраэдрическому, а молекула имеет форму треугольной пирамиды, [redacted] вершинах которой находятся атом азота [redacted] атомы фтора. Угол ∠FNF найдем [redacted] равнобедренного ΔFNF, показанного на рисунке О.6:

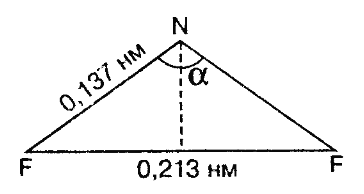


Рис. О.6. ΔFNF

$$\arcsin(\alpha/2) = \frac{0{,}213/2}{0{,}137}$$ [redacted] $\alpha = 102{,}0°$.

4. $2Al_2(SO_4)_3 = 2Al_2O_3 + 6SO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$

Оксид алюминия следует растворить [redacted] расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ [redacted] подвергнуть электролизу. Оксид серы [redacted] восстановить, например, сероводородом:

$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

Обратите внимание на реакцию термического разложения сульфатов. Температура разложения столь высока, что оксид серы (VI) оказывается неустойчивым [redacted] разлагается, хотя в газовой смеси содержится некоторое его количество [redacted] качестве примеси.

5. Здесь будут протекать две реакции. Одна — вытеснение летучей соляной кислоты в виде хлороводорода:

$CrCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl\uparrow + CrSO_4$ (или, в зависимости от температуры, гидросульфат $Cr(HSO_4)_2$, который образуется при более низкой температуре).

Вторая реакция — окисление двухвалентного хрома до трехвалентного:

$2CrSO_4 + 2H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Чтобы найти соотношение газов, удобно написать «суммарное» уравнение (в кавычках, потому что на самом деле это две независимые реакции):

$2CrCl_2 + 4H_2SO_4 = 4HCl\uparrow + Cr_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Таким образом, объемная доля HCl составляет $4/5 = 0{,}8$, $SO_2 = 0{,}2$.

6. Напомним, что [redacted] соответствии с законом Авогадро (§ 5.2, 5.3) [redacted] равных объемах газов содержится равное число молекул. Поэтому отношение масс равных объемов газов (следовательно, [redacted] плотностей, т. е. масс 1 л) равно отношению их молекулярных

масс. Эту о т н о с и т е л ь н у ю плотность D газа (X) выражают обычно по плотности воздуха (средняя $M_r = 29$): $D_{возд} = M_r(X)/29$ или по плотности водорода $D_{H_2} = M_r(X)/2$.

В задаче указана плотность газовой смеси по водороду. Следовательно, средняя молекулярная масса смеси

$$M_r = 2 \cdot 18 = 36.$$

Это значит, что 22,4 л смеси (н. у.) имеют массу 36 г.

Пусть объемная доля O_2 — $\omega_V(O_2)$ будет x. Тогда объемная доля O_3 — $\omega_V(O_3) = 1 - x$. Масса 22,4 л смеси (т. е. средняя молекулярная масса)

$$32x + 48(1-x) = 36.$$

Отсюда $\omega_V(O_2) = x = 0{,}75$ и $\omega_V(O_3) = 1 - x = 0{,}25$.

Масса кислорода в 22,4 л смеси $m(O_2) = 32 \cdot 0{,}75 = 24$ г, и его массовая доля $\omega_m(O_2) = 24/36 = 0{,}67$.

Масса озона $m(O_3) = 48 \cdot 0{,}25 = 12$ г, и его массовая доля $\omega_m(O_3) = 12/36 = 0{,}33$.

7. а) $SO_2 + HNO_3$ (конц) $\rightarrow$

$$\begin{array}{l|l} 3 & SO_2 + 2H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+ \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3SO_2 + 6H_2O + 2NO_3^- + 8H^+ = 3SO_4^{2-} + 12H^+ + 2NO + 4H_2O$$

$$3SO_2 + 2NO_3^- + 2H_2O = 3SO_4^{2-} + 2NO + 4H^+$$
$$+2H^+ \qquad\qquad +2H^+$$

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

б) $P_2S_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

$$\begin{array}{l|l} 3 & P_2S_3 + 14H_2O - 22e^- = 2PO_4^{3-} + 3SO_2 + 28H^+ \\ 11 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

$$3P_2S_3 + 42H_2O + 11Cr_2O_7^{2-} + 154H^+ = 6PO_4^{3-} + 9SO_2 + 84H^+ + 22Cr^{3+} + 77H_2O$$

$$3P_2S_3 + 11Cr_2O_7^{2-} + 70H^+ = 6PO_4^{3-} + 9SO_2 + 22Cr^{3+} + 35H_2O$$
$$+ 22K^+ \quad + 35SO_4^{2-} \quad + 22K^+ + 35SO_4^{2-}$$

$$3P_2S_3 + 11K_2Cr_2O_7 + 35H_2SO_4 = 6CrPO_4 + 9SO_2 + 8Cr_2(SO_4)_3 + $$
$$+ 35H_2O + 11K_2SO_4$$

8. Сначала напишем уравнения всех реакций:

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$

$Cu(NO_3)_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$

Составляем соотношения

1,6 г		x_1		x_2
CuO	—	$Cu(NO_3)_2$	—	2NaOH
80 г/моль		1 моль		2 · 40 г/моль

Отсюда находим

$\nu(Cu(NO_3)_2) = x_1 = 0{,}02$ моль;

$C(Cu(NO_3)_2) = \nu(Cu(NO_3)_2)/V = 0{,}02/0{,}04 = 0{,}5$ моль/л — ответ на один из вопросов задачи.

Масса прибавленной щелочи:

$m(NaOH) = \rho V \omega = 1{,}18$ (г/мл[1]) · 25,4 (мл) · 0,1602 = 4,8 г.

Масса щелочи, израсходованной на нейтрализацию серной кислоты:

$m = m(NaOH) - x_2 = 4{,}8 - 1{,}6 = 3{,}2$ г.

Теперь найдем количество (число молей) серной кислоты из соотношений

x		3,2 г
H_2SO_4	—	2NaOH
1 моль		2 · 40 г

$$\nu(H_2SO_4) = x = 0{,}04 \text{ моль};$$

$C(H_2SO_4) = \nu(H_2SO_4)/V = 0{,}04/0{,}04 = 1$ моль/л — ответ на второй из вопросов задачи.

Ответ на третий вопрос: никакой газ не выделится, так как 1 M серная кислота — это ~10%-ный раствор, а отнюдь не концентрированная кислота, с которой могла бы реагировать медь.

9. Вычислим массу воды в данном растворе:

107,35 г раствора — 100 г воды

100 г раствора — x г воды $\qquad x = 93{,}15$ г

Масса соли в насыщенном при 0 °С растворе 100 – 93,15 = = 6,85 г.

При 50 °С $\qquad$ 100 г воды — 16,6 г соли

$\qquad$ 93,15 г воды — x г соли $\qquad x = 15{,}46$ г

Масса раствора увеличилась на 15,46 – 6,85 = 6,81 г.

[1] В условии задания не даны единицы плотности, но приведенному значению, очевидно, соответствуют указанные нами единицы.

10. Сразу отметим, что трудно представить кислотный оксид P_2O_3 в водном растворе. Однако экзаменационные задачи не выбирают...

$$\begin{array}{c|l} 3 & P_2O_3 + 5H_2O - 4e^- = 2PO_4^{3-} + 10H^+ \\ 2 & Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O + 6e^- = 2Cr(OH)_3 + 8OH^- \end{array}$$

$$3P_2O_3 + 29H_2O + 2Cr_2O_7^{2-} = 6PO_4^{3-} + 30H^+ + 4Cr(OH)_3 + 16OH^-$$

Видим, что попытка написать уравнение реакции, соблюдая условие нейтральности среды, при котором должен образоваться гидроксид хрома (III), привела к нелепости — в реакционной смеси среди продуктов имеются одновременно и кислота, и основание. Поэтому учтем, что в первой полуреакции образуется кислота (H^+), и запишем уравнение реакции восстановления дихромата в кислой среде, в которой образуется катион хрома (III):

$$\begin{array}{c|l} 3 & P_2O_3 + 5H_2O - 4e^- = 2PO_4^{3-} + 10H^+ \\ 2 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

$$3P_2O_3 + 15H_2O + 2Cr_2O_7^{2-} + 28H^+ = 6PO_4^{3-} + 30H^+ + 4Cr^{3+} + 14H_2O$$

$$3P_2O_3 + H_2O + 2Cr_2O_7^{2-} = 6PO_4^{3-} + 2H^+ + 4Cr^{3+}$$

$$+ 4K^+ \qquad + 4K^+$$

$$3P_2O_3 + H_2O + 2K_2Cr_2O_7 = KH_2PO_4 + K_3PO_4 + 4CrPO_4$$

11.

$$\begin{array}{c|l} 1 & SO_2 + 4OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H_2O \\ 1 & I_2 + 2e^- = 2I^- \end{array}$$

$$SO_2 + 4OH^- + I_2 = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H_2O$$

$$+4Na^+ \qquad +4Na^+$$

$$SO_2 + 4NaOH + I_2 = Na_2SO_4 + 2NaI + 2H_2O$$

12. Будут окисляться ионы Cu^+ и Br^-:

$$\begin{array}{c|l} 2 & SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O \\ 1 & 2CuBr - 4e^- = Br_2 + 2Cu^{2+} \end{array}$$

$$2SO_4^{2-} + 8H^+ + 2CuBr = 2SO_2 + Br_2 + 2Cu^{2+} + 4H_2O$$

$$+ 2SO_4^{2-} \qquad + 2SO_4^{2-}$$

$$4H_2SO_4 + 2CuBr = 2SO_2 + Br_2 + 2CuSO_4 + 4H_2O$$

13. H_2S, Cl_2, KI.

14. $AlCl_3$.

15. Необходимо иметь 200 г безводной соли.
В 239,5 г кристаллогидрата содержание соли равно
(239,5 – 79,5) : 2 + 79,5 = 159,5 г.
Составляем пропорцию
239,5 — 159,5
x — 200 x = 300 г.
Необходимо взять 300 г кристаллогидрата и добавить 700 г (мл) воды.

16. Обозначим количества (число молей) карбоната и гидрокарбоната натрия в смеси соответственно ν_1 и ν_2. Тогда имеем систему уравнений, выражающих (1) массу смеси и (2) объем углекислого газа:

(1) $106\nu_1 + 84\nu_2 = 3{,}8$,

(2) $22{,}4\nu_1 + 22{,}4\nu_2 = 0{,}896$, или $\nu_1 + \nu_2 = 0{,}04$.

Для решения этой системы умножим второе уравнение на 84 и вычтем его из первого:

$22\nu_1 = 0{,}44$ и $\nu_1 = 0{,}02$; $\nu_2 = 0{,}02$.

20. 1) Гидролизу подвергается анион соли:

$SO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$

В пренебрежимо малой степени происходит гидролиз по второй ступени:

$HSO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3\ (H_2O + SO_2) + OH^-$

2) $KMnO_4 + KI \xrightarrow{KOH}$

Будут окисляться ионы I^-, причем в щелочном растворе не до свободного иода, а до гипоиодит-иона IO^-. (Мы записывали аналогичную реакцию для взаимодействия хлора с раствором щелочи с образованием гипохлорита в § 23.5.)

$$
\begin{array}{l|c}
2 & MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} \\
1 & I^- + 2OH^- - 2e^- = IO^- + H_2O
\end{array}
$$

$$2MnO_4^- + I^- + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + IO^- + H_2O$$

$$+ 2K^+ \quad + K^+ + 2K^+ \quad + 5K^+$$

$$2KMnO_4 + KI + 2KOH = 2K_2MnO_4 + KIO + H_2O$$

3) $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$

4) $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

21. Даны количества обоих реагентов. Следовательно, задача на «избыток—недостаток»:

$$\nu(CuSO_4) = 159{,}6\ (мл) \cdot 1{,}20\ (г/мл) \cdot 0{,}15/160\ (г/моль) = 0{,}18\ моль.$$

(Выполняя этот расчет, видим, что атомная масса меди взята с точностью до десятых. Но авторы неправильно округлили значение атомной массы 63,546 до 63,6 вместо 63,5, хотя на результатах это не сказывается.)

$$\nu(Zn) = 15{,}92\ (г)/65{,}4\ (г/моль) = 0{,}24\ моль.$$

Из уравнения реакции

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

видим, что в недостатке медь. Она прореагирует полностью.

Таким образом, увеличение массы пластинки за счет осаждения меди

$$0{,}18 \cdot 63{,}5 = 11{,}4\ г;$$

уменьшение массы пластинки за счет растворения цинка:

$$0{,}18 \cdot 65{,}4 = 11{,}8\ г;$$

масса пластинки после осаждения меди

$$15{,}92 + 11{,}4 - 11{,}8 = 15{,}52\ г.$$

22. Выделившийся при обжиге сульфида газ — сернистый газ. Определим его количество по уравнению его реакции с бромом:

$$\underset{1\ моль}{\overset{x\ моль}{SO_2}} + \underset{2 \cdot 80\ г/моль}{\overset{40\ г}{Br_2}} + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$$

$$x = 0{,}25\ моль.$$

При обжиге сульфида

$$MS + O_2 \longrightarrow MO_x + SO_2$$

независимо от формулы (состава) образовавшегося оксида металла (его степень окисления могла измениться, как это произошло бы, например, в реакции с FeS_2) число молей сульфида равно числу молей образовавшегося сернистого газа, т. е. 0,25 моль. Следовательно, его молярная масса 22/0,25 = 88. Значит, атомная масса металла 88 − 32 = 56 — это Fe. Оксид его Fe_2O_3.

23. Обозначим количества (число молей) цинка и алюминия в смеси соответственно ν_1 и ν_2. Тогда имеем систему уравнений, выражающих (1) массу смеси и (2) количество (число молей) водорода (0,56/22,4 = 0,025 моль).

(1) $65\nu_1 + 27\nu_2 = 0{,}92$

(2) $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$ $\qquad \nu(H_2) = \nu_1$

$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$ $\qquad \nu(H_2) = 1{,}5\nu_2$

$\nu_1 + 1{,}5\nu_2 = 0{,}025$

Для решения этой системы умножим второе уравнение на 65 и вычтем из него первое:

$$70{,}5\nu_2 = 0{,}705 \quad и \quad \nu_2 = 0{,}01; \quad \nu_1 = 0{,}025 - 0{,}01 \cdot 1{,}5 = 0{,}01$$

$$m(Zn) = 0{,}65\ г;\ \omega(Zn) = 0{,}65/0{,}92 = 0{,}71,\ или\ 71\%.\ \omega(Al) = 29\%.$$

ОГЛАВЛЕНИЕ